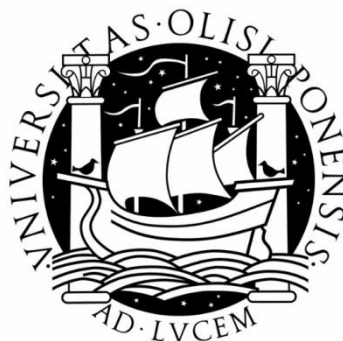


UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Produção de Biogás a partir da Co-Digestão Anaeróbia de Lamas de Suinicultura com Farinhas animais

Ricardo Silva Pratas

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2011

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Produção de Biogás a partir da Co-Digestão Anaeróbia de Lamas de Suinicultura com Farinhas animais

Ricardo Silva Pratas

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de

Doutor Santino Di Berardino, LNEG

2011

Agradecimentos

Aproveito esta oportunidade para agradecer ao doutor Santino di Berardino pela oportunidade que me concedeu, pela confiança depositada, e também pela orientação na realização deste trabalho.

Quero agradecer ao Professor Jorge Maia Alves pela paciência e apoio demonstrados, na resolução de todos os problemas que foram surgindo durante o meu percurso enquanto aluno da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Agradeço também, a todos os profissionais da unidade de bioenergia do LNEG, em particular à Doutora Paula Marques, à Natércia Sousa e à Graça Conceição pela simpatia, disponibilidade e ajuda.

Ao Pavel Pšenička por me introduzir à vida no laboratório e pela ajuda preciosa durante a fase inicial do estágio no LNEG.

A todos os meus amigos e colegas que foram parte integrante do meu percurso académico.

E finalmente à minha família, sem ela nada disto teria sido possível.

Abstract

Anaerobic digestion is a promising technology, with the ability to integrate the waste management with the production of renewable energy and the reduction of greenhouse gases. Despite the use of conventional combustion technologies to convert biogas in electricity, heat or both, the overall process results in the conversion of CH_4 in CO_2 , recording a neutral or negative greenhouse effect. The efficiency of anaerobic digestion is dependent on the type and composition of the material to be digested, so it's essential to predict the behavior of the substrates prior to a full-scale operation, usually with the use of laboratory tests. The management of wastes from the meat industry (breeding and processing) presents an area of great intervention, and poorly developed in Portugal. This work consisted in the analysis of anaerobic co-digestion performance of pig slurry and bone meal from poultry, in a mesophilic temperature, to assess the viability of a biogas plant, based on the tested substrates. The performed co-digestion in the batch tests developed with no inhibition problems, and with production increments from 61 to 140% in relation to the pig slurry alone, with the different amounts of bone meal added, and a biogas yield of 305 and 636 ml CH_4 /g SV, to the pig slurry and bone meal respectively. Additionally, it has been concluded that a biogas plant using the tested substrates in the tested conditions, wouldn't represent a viable option from the economical point of view, since the income from the electricity production was too low to cope the initial investment.

Keywords: Biogas, Co-digestion, pig slurry, bone meal, mesophilic

Resumo

A digestão anaeróbia apresenta-se como uma tecnologia promissora, com a capacidade de integrar a gestão ambiental de resíduos com a produção de energia renovável e a redução da emissão de gases com efeito estufa. Apesar da produção de energia a partir do biogás serem baseadas em tecnologias de combustão convencionais, existe uma conversão de CH_4 em CO_2 , o que torna a energia proveniente do biogás neutra ou negativa, em termos de emissões de CO_2 . A eficiência da digestão anaeróbia está directamente relacionada com o tipo de substratos utilizados, sendo fundamental avaliar o comportamento destes previamente, normalmente através de ensaios laboratoriais. A gestão ambiental dos resíduos provenientes da criação e processamento de carne, representa uma área de intervenção pouco desenvolvida em Portugal. Este trabalho consistiu no estudo do comportamento da co-digestão anaeróbia, de lamas de suinicultura com farinhas animais provenientes da criação de aves, num regime de temperatura mesofílico, com o objectivo de avaliar a viabilidade de um sistema de produção de biogás baseado nestes substratos. A co-digestão efectuada através de ensaios de biodegradabilidade, em regime descontínuo, decorreu sem problemas de inibição, obtendo-se aumentos de produção entre 61 e 140% para as várias proporções de farinhas utilizadas, relativamente à digestão das lamas de suinicultura isoladamente, e uma conversão em metano de 305 e 636ml CH_4 /g SV, para as lamas de suinicultura e para as farinhas animais, respectivamente. Um sistema de biogás que utilize os substratos nas condições em estudo, não se mostra viável do ponto de vista económico, devido aos baixos rendimentos provenientes da produção de electricidade a partir do biogás.

Palavras-chave: Biogás, Co-digestão, lamas suinicultura, farinhas animais, mesofílico

Índice

1.	Introdução	1
2.	Digestão Anaeróbia	3
2.1	Contexto histórico	3
2.2	O ciclo bioquímico do carbono.....	4
2.3	Microbiologia do processo de digestão anaeróbia	4
2.3.1	Bactérias	4
2.3.2	Fases da digestão anaeróbia	8
2.3.1	Condições ambientais	11
3.	Biogás	13
3.1	Desenvolvimentos recentes e estado actual	13
3.2	Políticas nacionais e europeias	14
3.3	Engenharia do processo de digestão anaeróbia	15
3.3.1	Arranque do processo de digestão anaeróbia	16
3.3.2	Parâmetros operacionais	16
3.3.1	Tecnologias existentes	19
3.3.2	Monitorização	20
3.3.3	Produção de biogás	21
3.3.4	Tratamento do Biogás.....	24
3.3.5	Armazenamento do biogás.....	25
3.3.6	Utilização do biogás	26
3.4	Substratos	27
3.4.1	Características dos substratos	27
3.4.2	Biodegradabilidade dos substratos	28
3.4.3	Nutrientes	29
3.4.4	Pré-tratamento dos substratos	30
3.4.5	Componentes inibidores dos substratos	30

3.5	Digerido.....	31
3.6	Co-digestão.....	32
4.	Subprodutos Animais	32
4.1	Legislação.....	33
4.1.1	Classificação.....	33
4.2	Subprodutos Animais e Biogás.....	35
5.	Materiais e métodos.....	36
5.1	Origem dos Substratos.....	36
5.1.1	Preparação das Misturas	37
5.2	Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia	37
5.2.1	Procedimento e sistema experimental	38
5.3	Medições de volume e composição do biogás	38
5.4	Caracterização dos substratos	39
5.4.1	pH.....	39
5.4.2	pRedox	39
5.4.3	Sólidos Totais (S.T.) e Sólidos Voláteis (S.V.).....	40
5.4.4	Sólidos Suspensos Totais (S.S.T.) e Sólidos Suspensos Voláteis (S.S.V.).....	40
5.4.5	Carbono Orgânico Total	40
5.4.6	Carência Química de Oxigênio Total (CQOT)	40
5.4.7	Azoto Total (Kjeldahl) (N) e Amoniacal (NH_4^+)	41
5.4.8	Sulfatos e Fósforo total.....	41
5.4.9	Sulfuretos totais (S^{2-}) e solúveis (SO_4^{2-}).....	41
5.4.10	Ácidos Gordos Voláteis (AGV).....	41
6.	Resultados e Análise de resultados	42
6.1	Caracterização dos Substratos	42
6.2	Reactores	44
6.3	Produção biogás	45
6.4	Análise do resíduo digerido	47

6.5	Composição biogás.....	49
7.	Estudo caso.....	51
7.1	Valores de referência	51
7.2	Comparação entre substratos de referência e utilizados no estudo.....	51
7.3	Produção Energética	53
7.4	Aspectos Técnicos	53
7.5	Análise económica.....	54
7.6	Análise Ambiental	56
7.7	Sugestão para a viabilização do projecto	56
8.	Conclusões	61
9.	Referências.....	62

Índice de tabelas

Tabela 3.1 – Composição química do biogás	22
Tabela 3.2 – Propriedades físicas do biogás	23
Tabela 3.3 – Equivalência entre fontes de energia e o biogás	23
Tabela 3.4 – Comparação com a emissão de CO ₂ de várias fontes de produção de electricidade	26
Tabela 3.5 – Produção de estrume dos vários animais	28
Tabela 3.6 – Características de substratos utilizados na digestão anaeróbia	28
Tabela 4.1 – Resumo das matérias que podem ser utilizadas para a produção de biogás e os pré-tratamentos necessários	35
Tabela 5.1 – Descrição das várias misturas	37
Tabela 6.1 – Quantidade de sólidos e nutrientes rejeitados por 100kg de Peso vivo de suínos	42
Tabela 6.2 – Caracterização dos substratos	43
Tabela 6.3 – Quantidade de farinha presente nos reactores	44
Tabela 6.4 – Determinações analíticas dos diferentes reactores antes da biodegradação	45
Tabela 6.5 – Determinações analíticas dos reactores após biodegradação	48
Tabela 6.6 – Análise dos ensaios de biodegradabilidade	49
Tabela 7.1 – Garantias de desempenho e características dos substratos	51
Tabela 7.2 – Comparação da produção diária para os valores de referência e experimentais	52
Tabela 7.3 – Comparação entre o substrato de referência e a mistura R.S Farinha	53
Tabela 7.4 – Valores da electricidade e calor produzidos por dia	53
Tabela 7.5 – Custos associados à construção e manutenção do sistema de biogás	55
Tabela 7.6 – Rendimentos anuais da instalação	55
Tabela 7.7 – Custo de produção de electricidade e calor	55
Tabela 7.8 – Dados para o cálculo das emissões de CO ₂ da instalação de biogás	56
Tabela 7.9 – Comparação dos parâmetros entre o caudal actual e modificado	58
Tabela 7.10 – Comparação de custos entre a instalação com o caudal original e modificado	59
Tabela 7.11 – Fluxos financeiros possíveis para a instalação	60

Índice de Figuras

Fig. 2.1 – Influência da temperatura na digestão anaeróbia; Zona de temperatura mesofílica e termofílica	7
Fig. 2.2 – Esquema geral da conversão de substratos orgânicos em metano	10
Fig. 2.3 – Reações metanogénicas	12
Fig. 3.1 – Produção de energia primária por habitante para os países da união europeia em 2009 (toe/1000 hab.)	14
Fig. 3.2 – Esquema de uma instalação de produção de biogás. Compreende, a preparação e armazenagem do substrato (1), digestão (2), Armazenagem e utilização do digerido (3) e utilização energética do biogás (4).	15
Fig. 3.3 – Tipos de agitação existentes	19
Fig. 3.4 – Esquema do tipo de digestores. a) Reactores com bactérias em suspensão b) Reactores com bactérias que crescem em biofilme.....	19
Fig. 5.1 – Tanques de recolha do efluente dos pavilhões e uma das lagoas da pecuária	36
Fig. 5.2 - Esquema e fotografia do sistema experimental	38
Fig. 5.3 – Fotografia do sistema experimental.....	39
Fig. 6.1 – Produção de metano por Kg de substrato para as diferentes misturas.....	46
Fig. 6.2 – Produção de CH ₄ /g SV para as farinhas animais, nas diferentes misturas	46
Fig. 6.3 – Produção específica de CH ₄ por gramas de sólidos voláteis adicionados para as diferentes misturas	47
Fig. 6.4 – Produção específica de CH ₄ por gramas de CQO adicionado.....	47
Fig. 6.5 – Concentração de CH ₄ do biogás durante o ensaio de biodegradação	50
Fig. 6.6 – Concentração de H ₂ S do biogás durante o ensaio de biodegradação	50
Fig. 7.1 – Produção diária de biogás para os valores de referência e experimentais	52
Fig. 7.2 – Relação entre o caudal proveniente da pecuária e o conteúdo em sólidos dos resíduos de suinicultura e do afluente para o digestor	58
Fig. 7.3 – Variação da energia necessária para o aquecimento do digestor com o volume de efluente proveniente da pecuária.....	59

1. Introdução

Em 2010 foram produzidas em Portugal 882.576 toneladas de carne para consumo, representando a carne de suíno cerca de 46% da produção nacional. A produção de carne aumentou de forma constante ao longo dos últimos anos (9.71% entre 2006 e 2010), e a produção de carne de suíno aumentou 11,5% no mesmo período [1].

A indústria da carne de suíno em Portugal assenta numa exploração intensiva, resultando numa concentração elevada de animais em áreas reduzidas. Desta forma, são produzidos efluentes com uma carga poluente muito significativa, que requerem tratamentos prévios para serem incorporados no meio envolvente, como por exemplo terrenos agrícolas. As normas impostas pela União Europeia (UE) e pelas agências ambientais são cada vez mais restritas, o que torna imperativo a adopção de técnicas mais eficientes de remoção de carga orgânica dos efluentes produzidos.

Uma das formas de tratar os resíduos provenientes da suinicultura é através da digestão anaeróbia. Trata-se de uma tecnologia estabelecida e comprovada como forma de tratar de resíduos sólidos orgânicos, permitindo uma redução significativa da carga orgânica, destruição de agentes patogénicos e estabilização dos efluentes, que podem ser usados como fertilizantes [2]. Para além destas valências, um dos produtos resultantes da digestão anaeróbia é o biogás, que representa uma fonte de energia, o que permite a valorização energética dos resíduos.

Para além da poluição localizada provocada pelas explorações intensivas, existem também os impactos relacionados com o aquecimento global. A criação de animais representa uma fonte relevante de metano que constitui um gás com efeito de estufa [3]. O metano tem um efeito de estufa cerca de vinte sete vezes superior ao dióxido de carbono, razão pela qual as emissões de metano devem ser neutralizadas sempre que possível, isto é, convertidas em dióxido de carbono através da sua combustão. A redução da emissão de gases com efeito de estufa representa um esforço global, no qual Portugal está envolvido em conjunto com os restantes países membros da UE, através do estabelecimento de várias metas para a redução da emissão dos mesmos. A gestão dos resíduos produzidos pela agricultura, através da digestão anaeróbia, é uma área com grande potencial de intervenção, na qual não se têm registado grandes esforços em Portugal, ao contrário do que acontece noutros países da UE, com destaque para a Alemanha.

A produção de biogás, que é essencialmente uma mistura de metano e dióxido de carbono com pequenas quantidades de outros gases, permite a produção de electricidade através de um conjunto de tecnologias, das quais se destacam os motores de combustão e as turbinas a gás. A electricidade produzida é posteriormente injectada na rede eléctrica. O biogás pode também ser utilizado como fonte de calor, ou ambos, através da co-geração, onde o calor gerado é normalmente utilizado no próprio processo de digestão anaeróbia, assim como nas instalações da exploração agrícola.

Apesar do consumo de energia primária em Portugal ter diminuído 5,23% entre 2006 e 2009 [1], contrariamente ao registado a nível global, onde foi registado um aumento de 16,7% [4], a produção de electricidade através de fontes renováveis revela uma grande importância não só a nível ambiental como também para a redução da dependência energética do exterior.

Para as explorações agrícolas produtoras de carne, a digestão anaeróbia constitui uma fonte de soluções, permitindo o tratamento dos efluentes gerados, acrescentando ainda a vantagem da produção de electricidade a nível local, uma solução que tem vindo a ser intensificada e promovida, através das energias renováveis, em ruptura com a produção centralizada, tipicamente associada às fontes de energia de origem fóssil. Uma produção local de energia representa não só uma independência a nível local, como também menores perdas energéticas relacionadas com a transmissão e transporte de electricidade.

Para aumentar a produção de biogás nos digestores anaeróbios que tratam resíduos provenientes da agricultura, é utilizada muitas vezes a co-digestão, que consiste na digestão conjunta de dois ou mais substratos ou resíduos. Em muitos casos a aplicação da co-digestão representa uma gestão inteligente de matérias-primas presentes localmente, e oferece várias vantagens. Assim, para além de oferecer uma produção mais elevada de biogás, é também mais vantajosa ao nível dos custos: um sistema que

efectue a co-digestão de dois substratos terá menores custos por unidade de volume, que a construção de duas instalações que trate os dois substratos individualmente. A co-digestão de resíduos animais com outros resíduos biodegradáveis é neste momento uma tecnologia comprovada, que pode aumentar a produção de biogás entre 80 a 400% [5].

Normalmente, os resíduos de animais, como por exemplo os resíduos provenientes da criação de suínos, são considerados excelentes co-substratos para a co-digestão devido às suas capacidades tampão e às concentrações elevadas de azoto assim como outros nutrientes necessários às bactérias metanogénicas [6]. Estes substratos são muitas vezes combinados com outros substratos com um elevado rendimento de biogás, mas que por si só são incapazes de uma produção estável, devido a fenómenos de inibição e toxicidade. Existem vários estudos efectuados de co-digestão com resíduos de suinicultura e diversos substratos, como por exemplo, resíduos de plantações agrícolas [7], águas residuais da indústria do vinho [8] ou resíduos alimentares [5].

Grande parte dos resíduos produzidos por unidades de processamento animal (e.g. farinhas animais), podem ser tratados através da digestão anaeróbia, sendo esta uma alternativa interessante para a gestão desses resíduos [9]. Este tipo de produtos não consumíveis, aumentam naturalmente com o aumento da produção de carne e estão sujeitos a controlos de saúde e higiene cada vez mais rigorosos, devido aos episódios de doenças contagiosas ocorridas recentemente.

Este trabalho surge no âmbito de uma prestação de serviços do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). Tem como objectivo avaliar o comportamento da co-digestão anaeróbia e da produção de biogás a partir de resíduos de suinicultura com farinhas animais provenientes da criação de aves. Este estudo pretende também avaliar a viabilidade económica da construção de um sistema de digestão anaeróbia numa pecuária.

Para a determinação da performance da co-digestão entre estes dois substratos e avaliação do potencial de biogás, foram conduzidos testes laboratoriais nomeadamente, ensaios de biodegradabilidade e a caracterização físico-química dos substratos. Com base nos resultados obtidos nestes testes laboratoriais é possível estimar o potencial de produção de biogás e assim avaliar a viabilidade do projecto.

Neste trabalho, nos capítulos 2, 3 e 4, é feita uma revisão da literatura sobre conceitos e noções básicas sobre digestão anaeróbia, produção de biogás e substratos, para além de uma breve abordagem sobre os subprodutos animais e o seu enquadramento legislativo.

Nos capítulos 5 e 6 estão descritos os métodos utilizados no processo experimental deste trabalho, os resultados obtidos, assim como uma análise dos mesmos.

No capítulo 7 é efectuado o estudo de caso para uma instalação produtora de biogás que funcionaria com base nos substratos utilizados na parte experimental deste trabalho. Será feita uma análise de todas as vertentes da instalação: técnica, económica e ambiental.

No capítulo 8 são apresentadas as conclusões deste trabalho.

2. Digestão Anaeróbia

A transformação biológica, pela qual a matéria orgânica é degradada em metano e dióxido de carbono é normalmente designada de metanogénese. O produto principal da metanogénese é designado de “biogás”. O termo biogás foi inicialmente registado como nome comercial, mas o termo acabou por ficar associado ao gás produzido pela metanogénese. [3]

A metanogénese tem provado ser um processo biológico versátil, utilizado em áreas muito variadas, há vários anos. É uma tecnologia de grande interesse, porque, não só estabiliza resíduos, como também actua como produtora de energia. A metanogénese tem a capacidade de controlar cheiros, reduzir agentes patogénicos, minimizar os impactos ambientais das emissões dos resíduos assim como maximizar a recuperação de recursos através da utilização do digerido, um subproduto da digestão anaeróbia, como fertilizante.

Muitos destes benefícios contribuem directamente para factores económicos e práticos que levam a um desenvolvimento sustentável a longo prazo.

2.1 Contexto histórico

A formação de metano na natureza é um processo que ocorre de forma natural, sob determinadas condições. Este fenómeno foi inicialmente descrito por Robert Boyle e Denis Papin em 1682. Cerca de um século depois, em 1776, a libertação de um gás inflamável foi demonstrado por Alessandro Volta. Todavia, foi apenas cem anos mais tarde, que a origem destes gases foi explicada, tendo sido provado que o gás era libertado por microrganismos. A sua exploração tecnológica ocorreu sensivelmente na mesma altura, com a primeira instalação em 1859 em Mumbai, na Índia.

As primeiras aplicações práticas ligadas à digestão anaeróbia foram realizadas no final do século XIX em França, Reino Unido, EUA e Alemanha. Na altura foram utilizados sistemas simples, que consistiam em tanques, abertos ou fechados, para a redução de matéria orgânica nas águas residuais, provenientes dos esgotos. A contínua necessidade de melhorar os sistemas de tratamento das águas residuais, causado por diversos factores, como por exemplo, o aumento da densidade populacional nas cidades, levou a um desenvolvimento de sistemas mais sofisticados de tratamento de lamas de esgoto e de técnicas de recuperação do biogás produzido. Foram construídos dezenas de milhares de digestores por todo o mundo ao longo das últimas décadas [3].

No início da década de 80 do último século, surgiram as primeiras aplicações industriais, baseadas na tecnologia de tratamento de águas residuais. Milhares de digestores foram implementados, nas mais diversas indústrias, nomeadamente, alimentar, bebidas, açúcar, amido, fruta, vegetais, azeite e óleos. Até os resíduos provenientes das indústrias do papel, farmacêutica, têxteis e petroquímica são pré-tratados em digestores anaeróbios.

As primeiras aplicações da tecnologia de digestão anaeróbia, para produção de CH_4 , ligadas à agricultura, tinham como objectivo a recuperação de energia e em simultâneo a redução do odor produzido pelos resíduos. A produção de fertilizante, apesar de representar um subproduto, era também um dos objectivos das instalações. Com excepção de milhões de aplicações simples de digestores na China e Índia devido às suas limitações financeiras, ocorreu apenas uma disseminação limitada da tecnologia de primeira geração nos Estados Unidos e na Europa.

Nos anos 70 e 80 apenas algumas centenas de aplicações de digestores anaeróbios para gado suíno, bovino e aves foram construídos na Alemanha, Itália, Dinamarca, Suíça, Áustria e alguns outros países europeus. Mais tarde, com o aparecimento da co-digestão a produção de biogás assim como a viabilidade económica dos digestores para a agricultura pôde ser substancialmente aumentada. Devido a este facto, muitas instalações com dimensões consideráveis foram construídas nos anos 90 por toda a Europa.

2.2 O ciclo bioquímico do carbono.

Estima-se que cerca de $1,55 \times 10^{11}$ toneladas por ano de biomassa são sintetizadas através da fotossíntese de plantas verdes [3]. Sobre condições anaeróbias, o carbono fixado previamente através da fotossíntese é convertido em CH_4 através de processos microbiológicos. A formação natural de CH_4 a partir de matéria orgânica degradável ocorre em muitos habitats anaeróbios, como por exemplo em sedimentos nos oceanos, rios, lagos e pântanos. Ocorre também durante a degradação da celulose através das térmitas e nos tratos intestinais dos animais.

Para além das fontes naturais, existe também o biogás antropogénico que é produzido através das actividades humanas, em aterros, campos de arroz e na criação de gado ruminante.

Foi estimado, que a quantidade de CH_4 libertado anualmente para a atmosfera varia entre 0,55 a 1,3 biliões de toneladas. Experiências publicadas recentemente mostram que, mesmo em condições aeróbias, são produzidas quantidades consideráveis de CH_4 para a atmosfera. Os autores deste estudo estimam que cerca de 150 milhões de toneladas de CH_4 são libertadas a partir de habitats aeróbios [3].

O CH_4 libertado a partir dos vários habitats é parcialmente oxidado para CO_2 por bactérias aeróbias. Ainda assim a maior parte do CH_4 libertado é enviado para a atmosfera, onde o conteúdo de CH_4 triplicou desde a altura pré-industrial que se estima que fosse de 1,4 ppm. O CH_4 que atinge a estratosfera tem um tempo médio de vida de 1,5 a 7 anos, antes de ser oxidado para CO_2 , através de produtos provenientes do ciclo do ozono. O CO_2 é assimilado pelas plantas e o ciclo geoquímico do carbono é assim completado.

2.3 Microbiologia do processo de digestão anaeróbia

A produção de metano a partir da degradação de matéria orgânica é desempenhada por diferentes tipos e espécies de bactérias. Diferentes tipos, na medida em que podemos classificar as bactérias em grupos distintos, segundo a sua resposta ao oxigénio, ou aos produtos formados resultantes da sua actividade celular. Dentro destes grupos existem ainda espécies específicas que diferem ligeiramente, por exemplo, do tipo de substrato que utilizam para a sua actividade celular. A digestão anaeróbia metanogénica é um processo constituído por várias fases, no qual diferentes grupos de bactérias actuam sobre os substratos, de uma forma sequencial e simbiótica.

É portanto, bastante importante conhecer os vários tipos de bactérias envolvidas no processo da digestão anaeróbia, assim como identificar as suas funções nas várias fases da produção de metano. Os vários tipos de bactérias envolvidos na digestão anaeróbia, estão de certa forma, relacionados com as diferentes fases deste processo, uma vez que os produtos formados por um grupo servem de substrato ao grupo seguinte.

2.3.1 Bactérias

As bactérias podem ser divididas em três grupos de acordo com a sua resposta ao oxigénio molecular. Estes grupos são: aeróbias, anaeróbias facultativas e anaeróbias onde se incluem as bactérias metanogénicas.

As bactérias estritamente aeróbias encontram-se activas e degradam substratos, apenas na presença de oxigénio molecular. Na presença de oxigénio molecular elas desempenham papéis significantes na degradação de resíduos, contudo, as bactérias aeróbias morrem num digestor anaeróbio, onde o oxigénio molecular está ausente.

As bactérias anaeróbias facultativas encontram-se activas na presença ou ausência de oxigénio molecular. Quando presente, o oxigénio molecular é utilizado para actividade enzimática e para a degradação de resíduos. Se o oxigénio não se encontrar presente, outra molécula, por exemplo o ião nitrato é utilizado para degradar os resíduos, como por exemplo o metanol (CH_3OH) (equação 2.1). Quando os iões nitrato são usados, ocorre o processo de desnitrificação e é produzido azoto (N_2).



Durante a degradação de resíduos num digestor anaeróbio, as bactérias anaeróbias facultativas produzem uma variedade de ácidos e álcoois, CO₂ e hidrogénio (H₂), a partir de carboidratos, lípidos e proteínas.

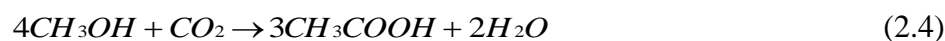
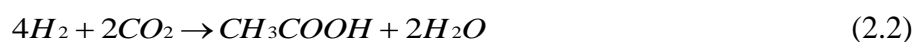
As bactérias anaeróbias são inactivas na presença de oxigénio molecular e podem ser divididas em dois subgrupos: espécies tolerantes ao oxigénio e estritamente anaeróbias. Ainda que as moléculas tolerantes ao oxigénio sobrevivam na presença deste, não conseguem executar as suas actividades celulares normais, incluindo a degradação do substrato. As bactérias estritamente anaeróbias, onde se incluem as bactérias produtoras de metano, morrem na presença de oxigénio molecular.

As bactérias degradam os substratos através de enzimas. As enzimas são moléculas proteicas, que catalisam as reacções bioquímicas. Existem dois tipos de enzimas envolvidas na degradação de substratos, endoenzimas e exoenzimas. As endoenzimas são produzidas na célula, e degradam o substrato solúvel dentro da célula. As exoenzimas são também produzidas dentro da célula, mas são libertadas para entrarem em contacto com os substratos coloidais e em suspensão, que após serem solubilizados podem entrar no interior da célula para serem degradados. Todas as bactérias produzem endoenzimas, mas nem todas produzem exoenzimas. Como não existe nenhuma bactéria que produza todas as exoenzimas necessárias para degradar a grande variedade de substratos existentes em lamas e águas residuais, necessária a existência de uma comunidade diversificada de bactérias para assegurar a degradação dos substratos presentes.

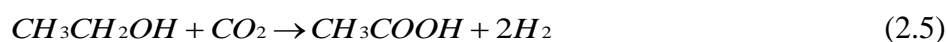
Num digestor anaeróbio existem vários grupos de bactérias. Para além das bactérias fermentativas, que têm um papel fundamental na degradação dos compostos, existem três grupos de bactérias particularmente importantes que estabelecem várias interacções entre si. Estes grupos são: as bactérias acetogénicas, as bactérias redutoras de sulfatos e as bactérias metanogénicas.

2.3.1.1 Bactérias Acetogénicas

Este grupo de bactérias é responsável pela produção de acetato (CH₃COOH), através da degradação do propionato assim como de outros ácidos gordos, álcoois e produtos provenientes de processos anteriores. Existem várias formas de produzir acetato, utilizando vários substratos, devido a uma grande diversidade de bactérias acetogénicas, algumas das quais termofílicas. A maior parte das bactérias acetogénicas produzem acetato a partir de H₂ e CO₂ (Equação 2.2), enquanto outras produzem acetato a partir de água (H₂O) e monóxido de carbono (CO) (Equação 2.3). Algumas bactérias acetogénicas produzem ainda acetato a partir de CO₂ e metanol (Equação 2.4).



As bactérias acetogénicas crescem numa relação simbiótica com as bactérias metanogénicas. O acetato é um dos principais substratos das bactérias metanogénicas. Por exemplo, quando o etanol (CH₃CH₂OH) é convertido em acetato, é utilizado dióxido de carbono e produzido acetato e hidrogénio (equação 2.5).



A acumulação de H_2 , provocada por exemplo, por um desequilíbrio entre a fase de acidogénese e a fase de metanogénese, pode rapidamente inibir a degradação dos ácidos gordos voláteis superiores ao acetato, sendo a degradação do propionato a mais afectada.

Quando as bactérias acetogénicas produzem acetato, é também produzido hidrogénio. Se o hidrogénio se acumular, e uma pressão parcial significativa deste ocorrer, entre 10^{-4} e 10^{-6} atmosferas (atm), esta situação resulta no término da actividade das bactérias acetogénicas e a paragem da produção de acetato. Porém, as bactérias metanogénicas utilizam o hidrogénio como substrato para a produção de metano, evitando assim que ocorra uma pressão de hidrogénio significativa, estabelecendo-se assim uma relação simbiótica e sintrófica.

Devido à actividade metabólica que desenvolve, este grupo de bactérias funciona como um intermediário ligando a actividade do grupo de bactérias fermentativas, responsáveis pelas fases iniciais do processo, ao grupo de bactérias metanogénicas. O tempo de geração¹ para estes organismos é lento, normalmente superior a três dias.

2.3.1.2 Bactérias redutoras de sulfatos

As bactérias redutoras de sulfatos são também encontradas nos digestores anaeróbios juntamente com as bactérias acetogénicas e metanogénicas. Se houver sulfatos (SO_4^{2-}) presentes, as bactérias redutoras de sulfatos multiplicam-se. A sua multiplicação ou reprodução requer muitas vezes a presença de hidrogénio e acetato, os mesmos substratos usados pelas bactérias metanogénicas, podendo ocorrer uma competição entre estes dois tipos de bactérias. Esta competição ocorre quando o sulfato é utilizado para degradar compostos orgânicos. O sulfato é reduzido a sulfureto de hidrogénio (H_2S), sendo utilizado hidrogénio para esta reacção.

Quando as bactérias redutoras de sulfatos e metanogénicas competem por substrato, as bactérias redutoras de sulfatos obtêm hidrogénio e acetato mais facilmente em condições de concentrações baixas do mesmo. Para concentrações de acetato bastante superiores aos sulfatos, as bactérias metanogénicas são favorecidas.

A digestão de substratos com um elevado conteúdo em enxofre, resulta normalmente em níveis elevados de H_2S durante a metanogénese. Dependendo das condições ambiente e de adaptação dos microrganismos, o H_2S pode ser tolerado até concentrações de 200mg.l^{-1} [3]. Concentrações de H_2S superiores podem causar uma forte inibição nas bactérias envolvidas no processo.

2.3.1.3 Bactérias metanogénicas

As bactérias metanogénicas são conhecidas por várias designações e são um grupo de organismos morfológicamente muito diverso, com muitas formas, padrões de crescimento e tamanhos. São das bactérias mais antigas e estão agrupadas no domínio *Archaeobacteria*.

As bactérias metanogénicas são anaeróbias, sendo portanto sensíveis ao oxigénio. Ainda assim, este facto não representa uma desvantagem significativa. As bactérias metanogénicas encontram-se em habitats ricos em materiais orgânicos degradáveis.

Este grupo de bactérias produz metano (CH_4) a partir de acetato e de compostos com um átomo de carbono, tais como, misturas de H_2 , CO_2 ou CO , formato e metilamina.

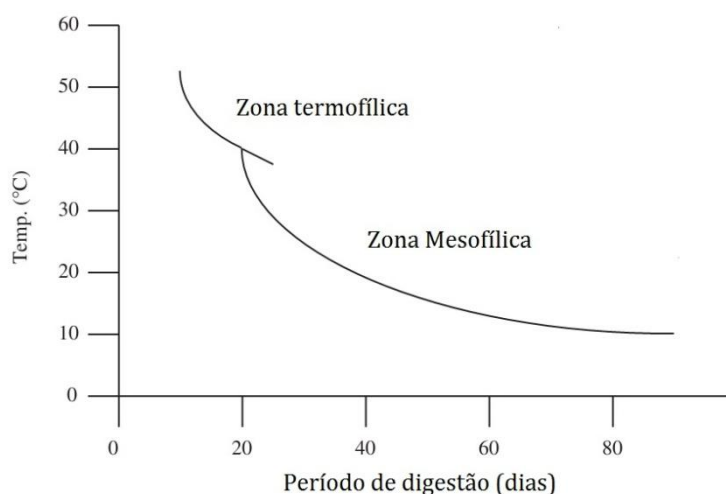
Devido à sua capacidade de produzir um produto final reduzido, na fase gasosa (CH_4), que se liberta da fase líquida, este grupo de bactérias é o elemento chave do processo de digestão anaeróbia, criando

¹ Tempo de geração – tempo necessário para que ocorra a duplicação da população

condições termodinamicamente favoráveis para as etapas anteriores do processo, nomeadamente, a manutenção de uma pressão parcial de hidrogénio baixa.

As bactérias metanogénicas requerem normalmente tempos de geração longos, que variam com a temperatura do meio Fig. 2.1. A temperatura é um dos factores de maior influência na digestão anaeróbia, estando directamente relacionada com a actividade biológica dos microrganismos envolvidos no processo. Para uma temperatura de 35°C é cerca de três dias, enquanto para uma temperatura de 10°C é de cinquenta dias. A maior parte das bactérias metanogénicas são mesofílicas e termofílicas. Algumas espécies crescem em ambientes com temperaturas acima dos 100°C. Os organismos mesofílicos têm uma temperatura óptima entre 30 e 35°C, e os termofílicos entre 50 e 60°C. Para temperaturas entre os 40 e os 50°C as bactérias metanogénicas são inibidas. A transição dos organismos mesofílicos para os termofílicos ocorre perto dos 42°C. A manutenção de um ambiente a temperatura constante e relativamente elevada permite o desenvolvimento equilibrado e eficaz dos diversos grupos bacterianos, tendo reflexo na velocidade de crescimento, na produção de biogás, no grau de utilização de substrato, na duração do arranque e na capacidade de resposta a variações súbitas na alimentação.

Além disso, precisam de condições ambientais estritamente anaeróbias, como já foi referido. As bactérias metanogénicas obtêm energia através da redução de compostos ou substratos simples como o dióxido de carbono e acetato (CH_3COOH).



Fonte: [10]

Fig. 2.1 – Influência da temperatura na digestão anaeróbia; Zona de temperatura mesofílica e termofílica

As bactérias metanogénicas podem ser classificadas em três grupos principais, segundo os substratos que utilizam para a produção de metano. Estes grupos são: Hidrogenotróficas, Acetotróficas e Metilotróficas.

Hidrogenotróficas

As bactérias metanogénicas hidrogenotróficas utilizam o hidrogénio para converter dióxido de carbono em metano (equação 2.6), servindo este como aceitador de electrões [11]. Ao converter dióxido de carbono em metano, estes organismos ajudam a manter uma pressão parcial de hidrogénio baixa no digestor anaeróbio, condição necessária às bactérias acetogénicas. A produção das bactérias metanogénicas hidrogenotróficas representam ganhos energéticos maiores que as bactérias que consomem acetato. Ainda que a produção de metano que utiliza hidrogénio seja um processo mais

eficaz de captura de energia, a produção por esta via representa menos de 30% da produção de metano num digestor anaeróbio. A razão para este facto reside na disponibilidade limitada de hidrogénio no digestor anaeróbio.



Acetotróficas

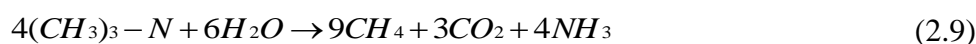
As bactérias metanogénicas acetotróficas convertem o acetato em metano e dióxido de carbono (equação 2.7). O dióxido de carbono produzido a partir do acetato pode ser convertido pelas bactérias hidrogenotróficas em metano (equação 2.6).



As bactérias metanogénicas Acetotróficas reproduzem-se mais lentamente que as hidrogenotróficas e são bastante afectadas pela acumulação de hidrogénio. As bactérias metanogénicas acetotróficas podem competir com as bactérias que oxidam o acetato, devido ao facto destas bactérias terem a capacidade de converter o acetato em H_2 e CO_2 mas também o inverso, isto é, a produção de acetato a partir de H_2 e CO_2 (equação 2.2). Em concentrações elevadas de hidrogénio (superiores a 500 Pa), a acetogénese é favorecida, assim como a produção de metano a partir de H_2 e CO_2 (através das bactérias hidrogenotróficas). Em concentrações baixas de hidrogénio (inferiores a 40 Pa) a oxidação do acetato tem maior relevo no processo, devido à baixa disponibilidade de hidrogénio [11]. A manutenção de uma pressão parcial de hidrogénio baixa num digestor anaeróbio, é favorável para a actividade não só das bactérias acetogénicas como também das metanogénicas Acetotróficas. Aproximadamente 70% do metano produzido é proveniente da produção destas bactérias.

Metilotróficas

As bactérias metanogénicas metilotróficas crescem em substratos que contêm o grupo metil ($-CH_3$). Exemplos destes substratos incluem o metanol (CH_3OH) (equação 2.8) e metilaminas $[(CH_3)_3N]$ (equação 2.9). Enquanto os grupos anteriores produzem metano a partir de CO_2 e H_2 , este grupo produz metano directamente a partir de grupos metil.



2.3.2 Fases da digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia está dividido em várias fases. São consideradas normalmente três fases para representar a sequência de eventos que ocorre durante o processo de digestão, e a consequente produção de metano. Estas fases são a hidrólise, a formação de ácidos (onde se inclui a acetogénese) e a metanogénese (Fig. 2.2).

Sendo as várias fases sequenciais, uma vez que os produtos de uma fase são utilizados como substrato para a fase seguinte, a velocidade global do processo é igual à velocidade do processo mais lento. Se a primeira fase sofrer algum tipo de inibição, os substratos das fases seguintes serão limitados, e a produção de metano irá decrescer. Outra situação possível é a inibição da última fase, a metanogénese, que levará a uma acumulação dos ácidos produzidos na segunda fase. A acumulação de ácidos

provoca uma perda de alcalinidade e um decréscimo no pH, que pode provocar problemas no processo ou mesmo a sua paragem.

Hidrólise

A hidrólise é a primeira das várias fases da digestão anaeróbia, os compostos insolúveis como os resíduos coloidais e partículas sólidas passam pelo processo de hidrólise. Estes resíduos consistem em carboidratos, gorduras e proteínas, que são substâncias poliméricas. Estas substâncias consistem em monómero de pequenas dimensões ligados entre si através de ligações químicas, formando moléculas de maiores dimensões. Quando estas ligações químicas são quebradas, através da hidrólise, as moléculas mais pequenas são rapidamente integradas na solução e podem ser degradadas por outras bactérias fermentativas. Um exemplo de um composto insolúvel que sofre hidrólise num digestor anaeróbio é a celulose. A celulose consiste em monómeros de glicose unidos por ligações químicas. Ainda que a glicose seja solúvel a celulose não o é. Depois da hidrolisada, a glicose está pronta para entrar no interior das células bacterianas para ser degradado. Os monómeros provenientes desta fase podem ser utilizados como substrato para os organismos fermentativos (aminoácidos, açúcares) ou por oxidantes anaeróbios (ácidos gordos).

Formação de ácidos – acidogénese

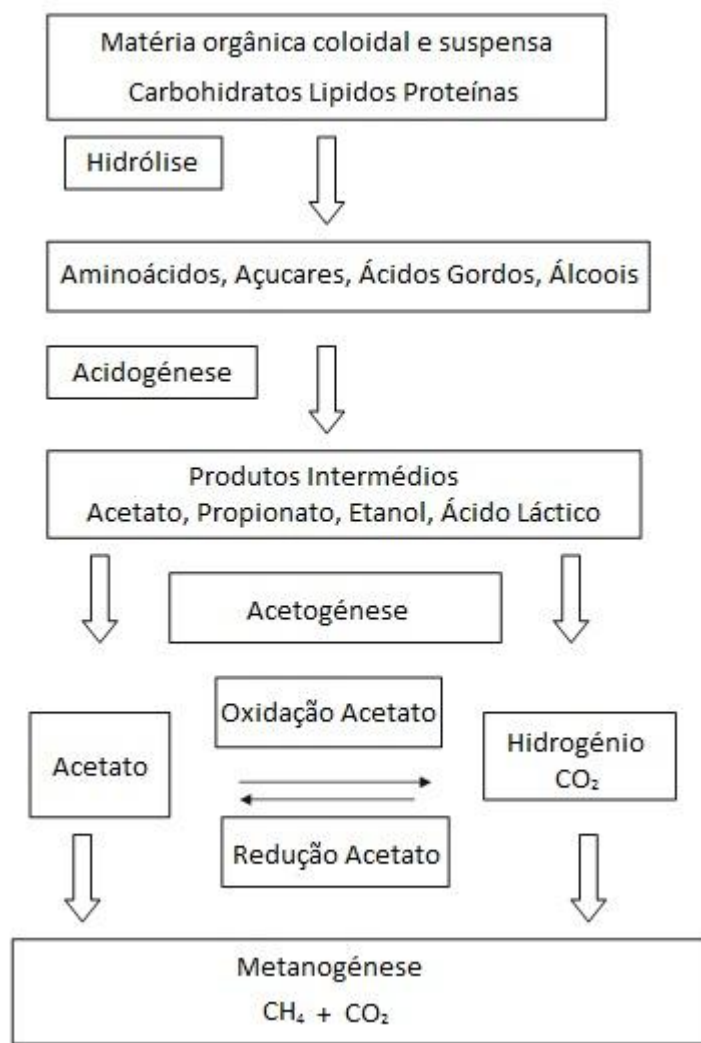
Na fase de formação de ácidos, os compostos solúveis produzidos através da hidrólise ou introduzidos directamente no digestor são degradados por uma grande variedade de bactérias anaeróbias e facultativas anaeróbias através de processos fermentativos. A degradação destes compostos resulta na produção de dióxido de carbono, hidrogénio, álcoois, ácidos orgânicos, compostos azotados, e alguns compostos de enxofre. O mais importante dos ácidos formados nesta fase é o acetato.

O acetato é o ácido volátil principal para a produção de metano. O dióxido de carbono e o hidrogénio podem ser convertidos directamente em acetato ou metano. A presença de compostos azotados e compostos orgânicos de enxofre deve-se à degradação de aminoácidos. Alguns dos compostos orgânicos são convertidos em ácidos e álcoois enquanto outros são convertidos em novas células bacterianas. É apenas na formação de metano ou fase metanogénica que a matéria orgânica degradável é removida como metano e dióxido de carbono.

No conjunto dos ácidos orgânicos, álcoois e compostos azotados, existem aqueles que são usados directamente como substrato pelas bactérias metanogénicas (Acetato, Formato, Metanol, Metilaminas) e aqueles que podem ser usados indirectamente, se forem degradados em acetato pelas bactérias fermentativas. Exemplos destes substratos são o propionato, butirato e o etanol. Estes substratos são produtos intermédios, que são convertidos mais tarde em acetato e hidrogénio para serem utilizados pelas bactérias metanogénicas.

Se as bactérias metanogénicas não degradarem os produtos desta fase, os produtos irão acumular-se produzindo um meio ácido, adverso para as mesmas e para todo o processo.

O acetato pode ser produzido não apenas através da fermentação de compostos orgânicos solúveis, mas também através da acetogénese que ocorre nesta fase (equações 2.2 a 2.5).



Adaptado de [11]

Fig. 2.2 – Esquema geral da conversão de substratos orgânicos em metano

Metanogénese

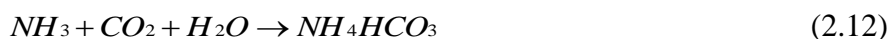
Na fase metanogénica ocorre a produção de metano. A fermentação do acetato e a redução do dióxido de carbono são as duas vias principais para a produção de metano, correspondendo a cerca de 70 e 30% da produção total de metano, respectivamente [3] (equação 2.6 e 2.7). As reacções típicas que acontecem durante a digestão anaeróbia estão representadas na Fig. 2.3. A fermentação de propionato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) e butirato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) são vias secundárias na produção de metano. O ácido propiónico e o butirato são fermentados num processo de duas fases. Em ambos os casos, os compostos são convertidos em acetato, por uma tipo de bactérias produtora de ácidos voláteis e uma bactéria metanogénica. Seguidamente o acetato é convertido em metano pelas bactérias metanogénicas. A fermentação do ácido propionico está representado nas equações 2.8 e 2.9, enquanto a fermentação do butirato está representado nas equações 2.10 e 2.11.



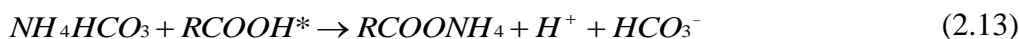


Para além destes produtos intermédios, existe também o etanol, que é convertido em acetato pelas bactérias acetogénicas (equação 2.5).

Desde que a velocidade de produção das bactérias metanogénicas e produtoras de ácidos seja semelhante, a actividade metabólica da fase metanogénica está assegurada. Nesta situação, os ácidos são sintetizados e é atingido um meio ligeiramente alcalino através do processo global, devido à formação de amónia (NH₃) a partir dos grupos de aminoácidos (-NH₂) que são libertados através da degradação das proteínas. A amónia libertada reage muitas vezes com o dióxido de carbono e com a água, resultando na produção de carbonato de amónia fornecendo alcalinidade ao sistema (equação 2.12).



O carbonato de amónia está disponível para reagir com os ácidos voláteis que estão presentes no digestor. A reacção resulta na produção de sais (equação 2.13), regulando assim a acidez no digestor.



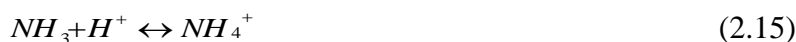
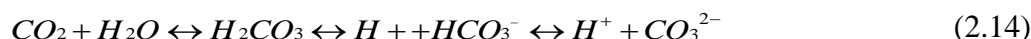
A decomposição de compostos orgânicos em metano procede tão rapidamente quanto a conversão de compostos em substratos o permita. Na conversão anaeróbia e na degradação de compostos orgânicos, a produção de acetato é normalmente a fase que limita a velocidade do processo. Para compostos orgânicos que são pouco biodegradáveis, a fase de hidrólise poderá ser a fase que limita a velocidade do processo geral.

2.3.1 Condições ambientais

Para além das condições de anaerobiose, e das várias gamas de temperatura referidas anteriormente, as bactérias necessitam de outras condições específicas, como o pH, e a alcalinidade.

A alcalinidade representa a capacidade que um determinado sistema aquoso tem para neutralizar a presença de ácidos, e manter assim o pH estável. A alcalinidade é assim essencial para a digestão anaeróbia, contribuindo para a manutenção das condições ideais das bactérias. O pH num digestor anaeróbio baixa inicialmente com a produção de ácidos voláteis, contudo à medida que as bactérias metanogénicas consomem os ácidos voláteis, o pH do digestor aumenta e estabiliza.

A alcalinidade está presente principalmente na forma de bicarbonatos que estão em equilíbrio com o dióxido de carbono presente no biogás. Quando os compostos orgânicos são degradados é libertado dióxido de carbono, e amónia quando as proteínas são degradadas. A libertação de dióxido de carbono resulta na produção de ácido carbónico, bicarbonato e carbonatos, equação 2.14. O pH presente num digestor anaeróbio é função destas reacções. A libertação de amónia resulta na produção de iões amónia equação 2.15.



A composição das lamas que alimentam o digestor tem uma influência directa na alcalinidade do digestor. Por exemplo, a transferência de grandes quantidades de proteínas para o digestor está associada a concentrações relativamente elevadas da alcalinidade devido à libertação dos grupos de aminoácidos ($-\text{NH}_2$) à medida que as proteínas vão sendo degradadas.

O valor do pH tem um papel fundamental, interferindo com praticamente todas as reacções. As bactérias metanogénicas, que actuam na fase final do processo, preferem um pH próximo do neutro, com um intervalo geralmente aceite entre 6,5 e 8,2. Valores inferiores ou superiores causam um decréscimo na taxa de produção de metano de uma forma abrupta. Uma vez que a capacidade tampão sob condições de pH baixo é insuficiente, as fermentações tendem a resultar numa instabilidade considerável. As bactérias metanogénicas são as bactérias mais sensíveis às variações de pH.

Em situações de um aumento de carga orgânica, as bactérias acidogénicas produzem uma maior quantidade de ácidos voláteis, que se não forem consumidos pelas bactérias metanogénicas a uma velocidade semelhante à sua formação pode levar a uma acumulação dos ácidos e, conseqüentemente, a uma diminuição do valor do pH. O mesmo acontece com os substratos facilmente degradáveis, devido a uma hidrólise muito rápida. Com a diminuição do valor do pH, a actividade das bactérias metanogénicas reduz-se ainda mais, causando a paragem do processo.

Hidrogénio



Acetato



Formato



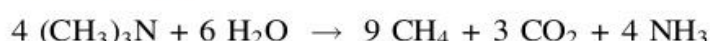
Metanol



Monóxido de Carbono



Trimetilamina



Dimetilamina



Metilamina



Metil Mercaptanos



Metais



Adaptado de [12]

Fig. 2.3 – Reacções metanogénicas

3. Biogás

A partir da digestão anaeróbia são produzidos vários gases. Sendo o biogás, de uma forma geral, uma mistura de metano (60 a 75%) e dióxido de carbono (35 a 40%). Para além destes compostos existem depois outros elementos presentes em pequenas quantidades, produtos metabólicos das várias bactérias que constituem o consórcio bacteriano presentes como o sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono ou amónia, assim como vapor de água. O único gás com valor económico que é produzido num digestor anaeróbio é o metano [10].

O biogás representa uma fonte de energia renovável versátil, que pode ser usada para a substituição dos combustíveis fósseis na produção de energia e calor, e pode também ser usado como combustível gasoso para o sector dos transportes [13].

A produção de biogás traz benefícios que vão para além da produção de energia, na medida em que permite o tratamento e estabilização de resíduos, provenientes de variadas fontes. Adicionalmente, um dos subprodutos resultantes da produção de biogás é a produção de um efluente que pode ser utilizado como fertilizante para solos agrícolas.

3.1 Desenvolvimentos recentes e estado actual

A indústria associada ao biogás tem vindo a crescer nos últimos anos em vários países europeus, devido à criação de políticas que visam favorecer a implementação de energias renováveis, mais concretamente de energias assentes na biomassa.

Apesar da função inicial da digestão anaeróbia estar assente em princípios ambientais, através do tratamento dos efluentes, o aproveitamento energético do biogás para a produção de energia tem ganho ao longo dos anos um papel cada vez mais importante. Subprodutos e resíduos são actualmente a sua fonte principal de substratos, mas vários tipos de culturas energéticas irão gradualmente ganhar uma maior relevância num futuro próximo. O seu aproveitamento pode ser feito também a partir dos aterros sanitários, que começou nos anos 70, do século XX. O biogás proveniente dos aterros sanitários representa ainda uma fonte significativa. Em 2004, por exemplo, 38% dos 3,2 milhões de toneladas de petróleo equivalente (MToe) proveniente do biogás na UE tinha origem na recolha de gás de aterro [3].

Com o crescente desenvolvimento e atenção dada às fontes de energia renováveis, muitas tecnologias evoluíram bastante, entre elas as tecnologias ligadas à biomassa onde se inclui o biogás. Existem vários factores que levaram a um aumento na implementação da digestão anaeróbia e da produção de biogás. Nomeadamente, o conjunto de regulamentações europeias que definiram como objectivo a redução da quantidade de matéria orgânica que é colocada nos aterros sanitários. Assim como a regulamentação (EC) 1774/2002 relativa aos subprodutos animais, que levou a um aumento não só das restrições impostas para a indústria de produção de carne, mas também a um aumento dos substratos disponíveis para a produção de biogás, impulsionando assim esta indústria.

Paralelamente, o aumento dos custos associados aos combustíveis fósseis tornou o biogás uma fonte de energia renovável mais atractiva. Os programas nacionais de apoio e subsídios para a bioenergia promoveram de forma bem sucedida a aplicação de instalações de biogás em vários países europeus, nomeadamente, Suécia, Alemanha, Áustria, Holanda e Suíça. Na Alemanha, por exemplo, o sistema de incentivos para a produção de biogás favorece não só a própria produção, como a utilização de culturas energéticas² e o desenvolvimento tecnológico, através da utilização de bónus adicionais associados à venda de energia. A partir destes incentivos e programas de apoio fomentou-se a adopção das culturas energéticas para a produção de biogás. O número de instalações de digestão de culturas energéticas duplicou na Alemanha: no espaço de dois anos, o número de instalações de biogás

² Designam-se por cultura energéticas, as plantas com um baixo custo e pouca manutenção utilizadas para a produção de bioenergia.

aumentou de 1500 em 2002 para mais de 3000 em 2004 [3]. A Alemanha tornou-se então no maior produtor de biogás mundial, graças ao forte desenvolvimento das instalações de produção de biogás agrícolas [13]. Na Fig. 3.1 está representada a produção de biogás por habitante dos países integrados na união europeia.

Na Dinamarca e na Suécia as instalações são tipicamente centralizadas e em regime de co-digestão baseadas em resíduos agrícolas, industriais e culturas energéticas, produzindo quantidades consideráveis de biogás que é frequentemente purificado para ser utilizado nos transportes públicos [3].

Em Portugal, acompanhando a tendência europeia, foi implementado no final dos anos 70 até ao início dos anos 90 um número considerável de unidades de digestão anaeróbia, tendo sido instalados mais de setenta unidades em explorações agropecuárias com uma dimensão considerável. Actualmente, devido a vários problemas de ordem técnica, económica e operacional, menos de metade está em funcionamento [14].

Para além dos fracassos no passado que provocam algum receio no investimento nesta tecnologia, existem ainda dificuldades em avançar na implementação, pois existem barreiras técnicas, não técnicas e económicas ainda por ultrapassar. A digestão anaeróbia em Portugal tem apenas alguma relevância no tratamento de lamas de ETAR, onde existem sistemas de produção de biogás.

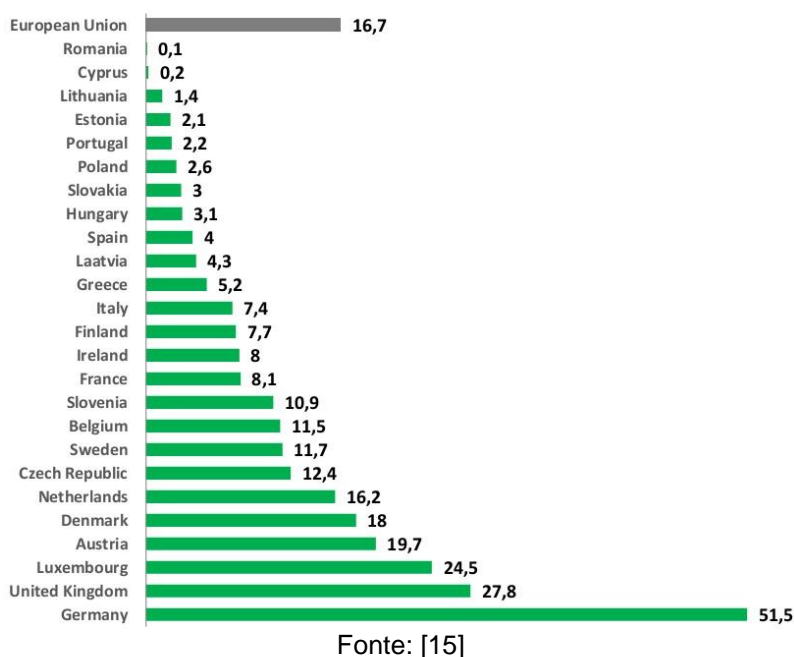


Fig. 3.1 – Produção de energia primária por habitante para os países da união europeia em 2009 (toe/1000 hab.)

3.2 Políticas nacionais e europeias

A produção de biogás tem a vantagem de conjugar numa só tecnologia duas políticas europeias, isto é, a directiva para o desenvolvimento das energias renováveis e a gestão europeia de resíduos orgânicos. As regulamentações europeias exigem que os estados membros reduzam a quantidade de resíduos biodegradáveis que são colocados em aterro sanitário, e implementem leis que encorajem a recuperação e reciclagem dos resíduos. Estas políticas levaram a que alguns países dos estados membros encorajassem a produção de biogás.

O sector do biogás está gradualmente a deixar as suas actividades iniciais de tratamento de resíduos para se envolver cada vez mais na produção de energia. Em 2009, foram produzidos 8,3 Mtoe de energia primária e 25,2 TWh de electricidade a partir do biogás na união europeia. [15]

As políticas para o encorajamento do desenvolvimento da bioenergia têm vários objectivos subjacentes. Estes passam pela redução da emissão de gases com efeito de estufa, a redução da dependência dos combustíveis fósseis importados assim como diversificar as fontes de energia disponíveis. Contudo, as políticas para a bioenergia são também direccionadas no sentido da criação de emprego nas zonas rurais, e da promoção do desenvolvimento e a inovação tecnológica.

Estima-se que em 2020, a produção de electricidade a partir da bioenergia na união europeia seja 6,6% do total da produção de electricidade, sendo a cota relativa ao biogás de 27,5%. Para a produção de calor, a bioenergia tem uma maior relevância, com uma cota de 18%. Contudo o biogás tem menor importância na produção de calor, contribuindo com apenas 5% do total relativo à bioenergia, segunda as estimativas apresentadas [16].

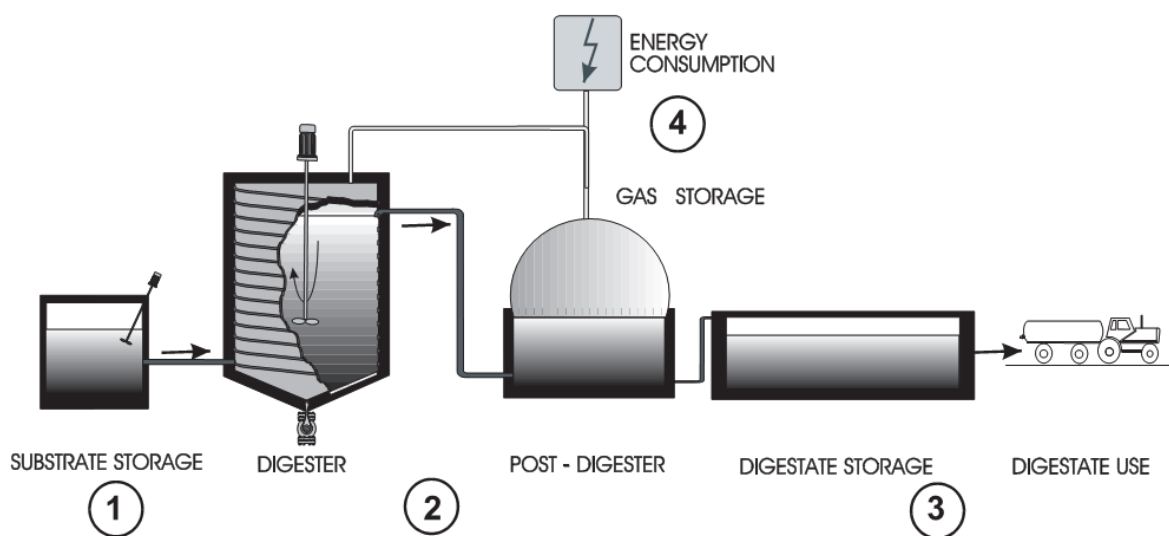
Segundo os planos nacionais emitidos em 2010, o objectivo de Portugal para a produção de electricidade a partir de biogás consiste num aumento de 138 para 525 GWh até 2020. Para o sector da produção de calor, espera-se um aumento de 10 para 37 ktoe, de 2010 para 2020, respectivamente. [16].

3.3 Engenharia do processo de digestão anaeróbia

A produção de biogás é um processo relativamente simples, sendo um processo que ocorre espontaneamente na ausência de oxigénio. Como os microrganismos utilizados estão presentes nos substratos normalmente utilizados, não existe necessidade, numa situação normal de proceder a um enriquecimento dos substratos ao nível das bactérias.

Ainda que a digestão anaeróbia ocorra de forma natural na natureza, quando o processo é industrializado, procura a optimização dos processos, para que estes cumpram os seus objectivos. Estes são tipicamente ambientais, podendo também ser energéticos e económicos. Estes objectivos levam a uma especialização da indústria, no sentido de criar infra-estruturas que permitam o decurso dos processos de forma eficiente e contínua.

Um esquema simplificado do processo de produção de biogás compreende quatro passos. Entrega do substrato, pré tratamento e armazenagem, digestão, uso do digerido e recuperação de energia do biogás, Fig. 3.2



Fonte: [3]

Fig. 3.2 – Esquema de uma instalação de produção de biogás. Compreende, a preparação e armazenagem do substrato (1), digestão e pós digestão (2), Armazenagem e utilização do digerido (3) e utilização energética do biogás (4).

3.3.1 Arranque do processo de digestão anaeróbia

Para o início do processo de digestão anaeróbia não existe nenhum material específico, nem existem culturas puras que sejam utilizadas nesta fase. O início da digestão anaeróbia e o seu curso são determinados pelo substrato utilizado, assim como pela temperatura e o tempo de retenção hidráulica (TRH) adoptados para o processo. Os substratos utilizados fornecem normalmente as bactérias necessárias para os vários processos da digestão anaeróbia.

Se existir a possibilidade de utilizar lamas de digestão de processos semelhantes, já em curso e bem sucedidos, o processo pode ser facilmente iniciado, através da adição destas lamas, cerca de 20 a 30% em conjunto com pequenas quantidades do substrato que irá ser utilizado. Se esta situação não for possível, o digestor deve ser enchido com quantidades bastantes diluídas de substrato, e a sua concentração aumentada lentamente ao longo do tempo, durante o processo de arranque. Desta forma é permite-se que a população bacteriana se estabeleça sem quaisquer problemas. O TRH deve ser suficientemente longo para permitir um uso completo do substrato.

Nesta fase, uma monitorização da degradação dos substratos e da produção de biogás permite avaliar a possibilidade de aumento da carga orgânica no digestor. Ou seja, quando é feito um aumento da carga orgânica no digestor, esta terá que ser correspondida com um aumento na produção de biogás assim como uma manutenção da degradação dos substratos. Caso esta situação não se verifique, a carga orgânica não deve ser aumentada.

O processo de arranque pode demorar várias semanas ou meses e é crucial para o estabelecimento de uma cultura adequada e diversa de bactérias, assim como o estabelecimento de uma metanogénese e degradação estável. Quando é adoptada a alimentação de material proveniente de digestores comparáveis, o processo de arranque pode ser significativamente mais rápido.

3.3.2 Parâmetros operacionais

Os parâmetros de operação dos sistemas de digestão anaeróbia podem variar muito entre si. Como parâmetros operacionais definem-se o tipo de alimentação do digestor, carga orgânica, tempo de retenção hidráulico e a temperatura. Com base na experiência acumulada ao longo dos anos nos sistemas de biogás, para uma grande quantidade de substratos, alguns parâmetros operacionais adequados podem ser derivados, como os tempos de retenção e a carga orgânica que são parâmetros específicos.

3.3.2.1 Tipo de alimentação

A alimentação de um digestor é influenciada normalmente pela disponibilidade do substrato, podendo ser feita a gestão da utilização do mesmo. De qualquer forma, os períodos de armazenamento dos substratos não devem ser demasiado longos. Ou seja, a utilização dos substratos está relacionada com a sua disponibilidade temporal. Num digestor anaeróbio em operação contínua, o substrato é doseado de uma forma contínua, preferencialmente, ou semi-contínua. No caso de uma alimentação semi-contínua o substrato é adicionado pelo menos uma vez por dia, e deve ser feita preferencialmente várias vezes por dia de forma a manter um crescimento constante das bactérias e uma produção de biogás constante.

3.3.2.2 Carga Orgânica

Outro dos parâmetros utilizado na digestão anaeróbia é a carga orgânica, que define a quantidade de substrato introduzida num digestor. Devido ao facto da aplicação predominante dos digestores anaeróbios ser a degradação de sólidos e partículas coloidais orgânicas, as cargas orgânicas dos digestores são normalmente expressas em termos de Sólidos Voláteis (SV). As cargas tipicamente projectadas e recomendadas para os digestores anaeróbios que são aquecidos e agitados são de 3,2 a 7,2 kg SV/m³/dia [10]. Contudo, cargas orgânicas de 0,5 a 0,6 kg SV/m³/dia são típicas. Cargas

orgânicas mais elevadas podem ser tratadas se o digestor for alimentado com lamas mais concentradas. Na prática a carga orgânica máxima possível está dependente da concentração de biomassa que pode ser retida no reactor. Além disso, as propriedades dos substratos (concentração, biodegradabilidade), condição ambiente (temperatura, pH) e a performance do reactor (configuração, capacidade de transferência de massa) determinam a carga máxima possível. Com o aumento da carga orgânica, a conversão em biogás e a eficiência da biodegradação pode ser afectada. Por esta razão é fundamental definir cargas orgânicas assim como tempos de retenção adequados. O declínio no conteúdo de metano no biogás, o aumento de ácidos gordos voláteis no digerido e variações no valor do pH, são bons indicadores de uma sobrecarga de carga orgânica.

3.3.2.3 Tempos de retenção

Os tempos de retenção são importantes para a degradação adequada da matéria orgânica no interior do digestor. Podem ser considerados dois tempos de retenção num digestor anaeróbio. O tempo de retenção das bactérias metanogénicas (TRB) e o tempo de retenção hidráulica (TRH). O TRB representa o tempo médio que as bactérias permanecem no digestor anaeróbio, enquanto o TRH representa o tempo que as águas residuais ou lamas permanecem no digestor. Para um digestor que seja completamente misturado com agitação, onde as bactérias se encontram em suspensão, o valor do TRB e TRH são iguais. Se existir uma reciclagem de sólidos posterior, incorporada na operação do digestor, então o TRB e o TRH podem variar significativamente. O tempo de residência dos substratos está directamente relacionado com o tipo de substratos envolvidos na digestão anaeróbia, uma vez que existem resíduos facilmente degradáveis, em apenas algumas horas, e outros em que a sua degradação pode demorar vários meses. Valores elevados de TRB maximizam a capacidade de remoção, reduzem o tamanho necessário do digestor e oferecem uma capacidade tampão para a protecção dos efeitos de um aumento brusco das cargas orgânicas e compostos tóxicos nas águas residuais e lamas. Os valores do TRH afectam a produção de metano. De todas as condições operacionais dentro de um digestor anaeróbio, como por exemplo, temperatura, concentração de sólidos ou conteúdo em sólidos voláteis, o TRH é provavelmente a condição operacional que mais afecta a conversão de sólidos voláteis em produtos gasosos.

3.3.2.4 Temperatura

Como referido anteriormente, o aquecimento dos digestores trouxe grandes vantagens para a produção de biogás. Existem três tipos de regimes de temperaturas utilizadas na digestão anaeróbia, psicrófilicas, mesófilicas e termófilicas (capítulo 2.3.1). Apesar das bactérias metanogénicas estarem presentes num grande intervalo de temperatura, a maior parte são mesófilicas. A velocidade da digestão anaeróbia das lamas e da produção de biogás é proporcional à temperatura do digestor, ou seja, quanto maior a temperatura, maior é a velocidade de destruição dos ácidos voláteis e produção de metano.

A definição do regime de temperaturas que é utilizado faz parte dos parâmetros de operação definidos inicialmente, uma vez que este tem influência num grande conjunto de factores, como por exemplo, o tempo de retenção, a dimensão dos digestores, a capacidade de resíduos tratado etc.

A digestão anaeróbia no intervalo de temperatura das bactérias psicrófilicas (4 a 25°C), está normalmente confinado a unidades de tratamento de pequena escala, tais como tanques de *Imhoff*, tanques sépticos e lagoas, onde a temperatura do digestor é aproximadamente igual à temperatura ambiente. Desta forma, a velocidade da digestão sofre variações ao longo do ano.

A produção de biogás no regime mesofílico (10-40°C), é normalmente utilizado por estações de tratamento industriais de águas residuais, que são capazes de aquecer as águas residuais ou lamas. No intervalo de temperaturas mesofílico, sempre que a temperatura baixa dos 32°C é necessário tomar atenção à razão entre a alcalinidade e os ácidos voláteis, uma vez que a produção de ácidos voláteis continua a temperaturas inferiores mas a produção de metano procede mais lentamente. Desta forma, a temperatura mínima a que se pode chegar deve ser de 32°C, sendo a temperatura óptima 35°C.

Os digestores que funcionam no regime termofílico (50-60°C), estão normalmente associados a indústrias que necessitam de efectuar o tratamento dos efluentes, e produzem também calor residual que pode ser utilizado para o aquecimento dos digestores. Estes digestores têm uma actividade 25 a 50% superior relativamente aos digestores mesofílicos, ainda que representem desafios adicionais do ponto de vista do controlo do processo. Os problemas associados a este regime de temperatura estão relacionados com a baixa velocidade de reprodução e a elevada taxa de mortalidade das bactérias, assim como a pouca diversidade destas.

A maior capacidade de destruição de agentes patogénicos por parte dos digestores termofílicos, atraiu a atenção para o seu uso de modo a satisfazer as regulamentações para a eliminação e reutilização de resíduos.

Problemas comuns recorrentes associados aos digestores anaeróbios são a perda da capacidade de aquecimento e a manutenção de uma temperatura óptima no digestor. Deve ser mantida uma temperatura óptima e homogénea em todo o digestor para prevenir a ocorrência de bolsas de temperatura e de actividade bacteriana indesejada. Variações de temperatura, ainda que ligeiras, podem condicionar toda a actividade biológica no digestor, incluindo a inibição de algumas bactérias anaeróbias, especialmente as metanogénicas.

Os digestores necessitam de uma fonte exterior de calor para aquecer os substratos que são alimentados e para igualarem as perdas térmicas para o exterior. O calor que resulta das reacções microbianas e químicas não é normalmente suficiente para estabilizar a fermentação a temperaturas mesofílicas ou termofílicas. Na maior parte dos casos, o calor utilizado para aquecer o digestor é obtido a partir do biogás produzido no próprio digestor.

As bactérias termofílicas anaeróbias são muito sensíveis a mudanças rápidas de temperatura. Assim, flutuações no digestor devem ser as mais baixas possíveis, inferiores a 1°C por dia para o regime termofílico, podendo ser de 2 a 3°C por dia para o mesofílico.

3.3.2.5 Agitação

A agitação nos digestores anaeróbios tem como função melhorar o processo de digestão, através da distribuição das bactérias, substratos e nutrientes, para além de contribuir para a homogeneização da temperatura no interior do digestor. A actividade metabólica das bactérias requer que estas estejam em contacto com os substratos existentes no digestor, e a agitação assegura isso mesmo. A agitação evita também a deposição de sedimentos que ainda não foram digeridos pelas bactérias anaeróbias assim como a formação de escumas, fruto da estratificação que ocorre quando não existe agitação.

A agitação é feita normalmente de uma forma suave e lenta. Uma agitação insuficiente não tem a capacidade de remover eficientemente o gás formado pelos agregados de bactérias junto aos substratos, enquanto uma agitação que cause turbulência pode perturbar a fixação das bactérias aos substratos. Uma agitação incorrecta pode abrandar o processo de metanogénese. As capacidades óptimas de agitação não podem ser definidas à partida, ainda que exista informação baseada na experiência adquirida ao longo dos anos, para um nível mínimo de agitação que evite a formação de sedimentos e escumas.

A agitação do conteúdo dos reactores pode ser feita através de equipamentos mecânicos (agitadores), meios hidráulicos (bombas) ou através da injeção do biogás produzido no reactor, Fig. 3.3. A escolha de um sistema adequado depende do substrato e do tipo de reacção. O tipo de agitação mais utilizado pelos sistemas de biogás é a agitação mecânica. Podem ser utilizadas combinações de sistemas de agitação numa mesma instalação.

Os sistemas de agitação são utilizados em sistemas onde os substratos estão em meio aquoso, designados sistemas de digestão húmida, com um conteúdo em sólidos máximo entre 8 e 12%. Acima destes valores, o conteúdo do digestor torna-se muito viscoso e a homogeneidade do conteúdo poderá não ser assegurada. Substratos com valores superiores que sejam utilizados em digestores agitação requerem normalmente uma diluição prévia.

Ainda que os sistemas de agitação aumentem a produção de biogás, estes só são utilizados normalmente em sistemas que funcionam a temperaturas mesofílicas e termofílicas, uma vez que o uso destes sistemas não se justifica em sistemas mais rudimentares.

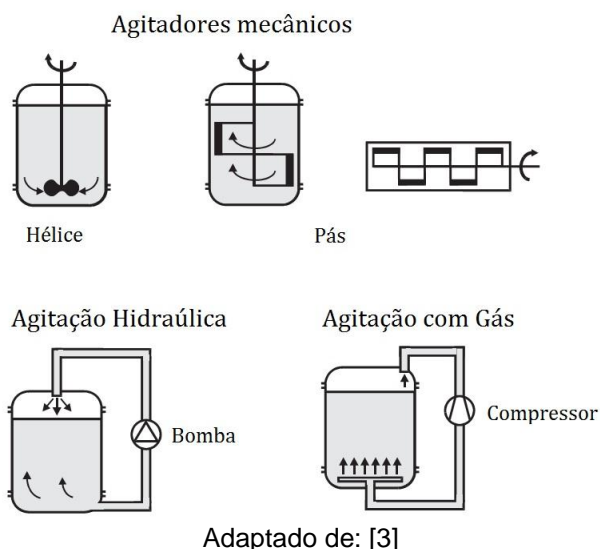
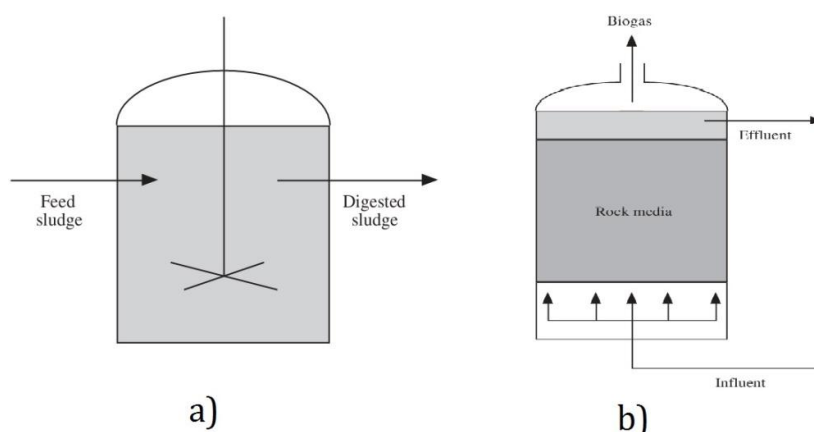


Fig. 3.3 – Tipos de agitação existentes

3.3.1 Tecnologias existentes

Os primeiros digestores anaeróbios, utilizados sobretudo para a estabilização de lamas de esgoto nas ETAR, consistiam em sistemas bastante simples, constituídos por tanques que operavam à temperatura ambiente. Assim, e por trabalharem à temperatura ambiente, os tanques tinham grandes dimensões pois eram necessários longos tempos de retenção para a degradação da matéria orgânica.

O aquecimento dos digestores, uma evolução posterior, reduziu substancialmente os tempos de retenção e consequentemente os volumes dos tanques. Para além da redução nas dimensões dos tanques a eficiência e estabilidade do processo foi também melhorada. Estas melhorias ocorreram na Alemanha, em 1927.



Fonte: [10]

Fig. 3.4 – Esquema do tipo de digestores. a) Reactores com bactérias em suspensão b) Reactores com bactérias que crescem em biofilme

Para além do aquecimento dos digestores, desenvolveram-se também sistemas de duas fases, com dois reactores em série, um digestor e um pós-digestor. Ambos têm isolamento térmico, mas o equipamento de agitação é apenas instalado no primeiro digestor, para evitar os gradientes de temperatura, assim como as zonas de sedimentação.

A evolução nos sistemas de biogás permitiu tempos de retenção cada vez mais baixos, na ordem dos 10 dias, dotados de elevada estabilidade e eficiência. Estes sistemas eram já aplicados na década de quarenta.

A evolução dos sistemas anaeróbios sofreu um grande impulso com a primeira crise petrolífera nos anos 70, que conduziu à necessidade de criar sistemas e processos que tivessem em conta consumos baixos de energia. Nesta fase, as tecnologias anaeróbias ganharam alguma vantagem aos processos aeróbios, que são normalmente mais simples, mas que podem representar gastos energéticos significativos.

Actualmente, existem várias tecnologias desenvolvidas de reactores anaeróbios, eficientes e compactos, que tratam qualquer tipo de efluente, em várias escalas. Para os vários conceitos tecnológicos existentes nos reactores, existem vantagens e desvantagens, que devem ser ponderadas caso a caso, em função das características físico-químicas e de biodegradabilidade dos substratos.

Podemos classificar os reactores anaeróbios em dois grupos: reactores com bactérias em suspensão e reactores com bactérias que crescem em biofilme.

Reactores com bactérias em suspensão

Nestes sistemas (Fig. 3.4a) as bactérias estão suspensas no meio aquoso através da agitação intermitente do digestor, que pode ser feita de várias formas. A agitação distribui as bactérias pelo digestor. Uma vez que estes digestores não têm forma de reter as bactérias, o TRB é igual ao TRH.

Este tipo de reactores é indicado para resíduos com partículas sólidas, coloidais e solúveis. Uma das vantagens deste tipo de sistemas está relacionada com o facto dos resíduos tóxicos serem diluídos, minimizando assim o choque que possam causar nos microrganismos. Por outro lado, estes sistemas requerem volumes consideráveis para a obtenção de um TRB que permita o estabelecimento de populações bacterianas. Outra das desvantagens está relacionada com o possível desperdício de resíduos sólidos e coloidais, uma vez que não existe um meio onde estes se possam fixar.

Reactores com bactérias que crescem em biofilme

Estes reactores (Fig. 3.4b) possuem um meio físico para a fixação das populações bacterianas, de modo que a concentração destas no interior do digestor é independente do regime hidráulico adoptado. Como as bactérias têm um tempo de geração relativamente longo, os sistemas mantêm as bactérias no digestor durante períodos relativamente longos. Estes reactores trabalham com TRH mais curtos, já que uma saída de efluente não representa uma saída das populações bacterianas na mesma proporção. Adicionalmente estes sistemas acabam por ser mais estáveis e eficientes. Com a capacidade de trabalharem com TRH mais reduzidos, estes digestores acabam por ser mais compactos.

3.3.2 Monitorização

Nos processos de digestão anaeróbia é essencial a existência de uma monitorização, em particular nos sistemas de média e grande escala, ou onde exista uma grande variação do tipo de substratos utilizados.

Os processos de controlo e monitorização nos digestores anaeróbios apresentam alguma complexidade, na medida em que existem muitas condições operacionais que estão interligadas, e uma alteração numa condição pode afectar de forma directa ou indirecta outros parâmetros. Outra das dificuldades associadas à manutenção das condições de operação está relacionada com a presença de vários grupos de bactérias, que possuem diferentes condições ambientais entre si. Um exemplo disso mesmo é o facto das bactérias fermentativas responsáveis pela acidogénese terem uma temperatura óptima de 30°C, e as bactérias metanogénicas mesófilicas uma temperatura de 35°C.

Para uma monitorização eficiente, deve ser feito o controlo dos produtos metabólicos produzidos durante o processo de digestão anaeróbio. O pH é um parâmetro muito importante e indicador da situação do digestor. O intervalo aceitável para o pH situa-se entre 7 e 8. A concentração de ácidos voláteis é também um indicador de falhas na digestão dos substratos, em particular da última fase da digestão anaeróbia, a metanogénese. A concentração destes deve estar entre 1500 e 4500 mg.l⁻¹. A concentração de azoto amoniacal não deve exceder os 5000 mg.l⁻¹. Quando estes valores e concentrações diferem destes intervalos, existe uma indicação clara que existem perturbações no digestor, da mesma forma que a manutenção destes intervalos garante um processo fiável e um bom desempenho.

As perturbações nos digestores podem necessitar de períodos de recuperação de várias semanas ou meses e nalguns casos mais graves pode envolver o reinício de todo o processo, o que reforça o papel de uma monitorização eficiente. As causas principais para a ocorrência de falhas no processo são a utilização de uma carga orgânica excessiva e a utilização de substratos cujo comportamento é desconhecido. A manutenção das cargas orgânica, dos tempos de retenção e dos substratos não dispensam a monitorização dos digestores.

Os requisitos mínimos para um controlo adequado do processo incluem a medição contínua da temperatura, pH, produção de biogás e conteúdo em metano do biogás produzido. Os substratos que são utilizados devem ser registados, assim como as quantidades. No caso de alteração de substratos, cargas orgânicas ou instabilidades no processo deve ser aumentada a frequência das medições com o objectivo de uma monitorização mais cuidadosa. Durante períodos estáveis estas medições podem ser estendidas a várias semanas ou meses.

Relativamente à produção de electricidade a partir do biogás, e por motivos relacionados com a protecção ambiental, as emissões a partir da combustão do biogás devem ser controladas, uma vez que a sua composição poderá não ser estável. Além disso, o estado de higienização do digerido deve ser controlado. Dependendo do tipo de digerido e do seu uso final, existem diferentes requisitos de higienização que têm de ser cumpridos. No caso da digestão de subprodutos animais, é necessário obedecer à regulamentação europeia relativa aos subprodutos animais (EC) 1774/2002.

3.3.3 Produção de biogás

A produção de biogás é o resultado do comportamento da digestão anaeróbia, estando assim em estreita dependência de todos os factores capazes de influenciar o processo, nomeadamente das propriedades dos substratos, das condições ambientais e operacionais e do sistema utilizado.

A previsão rigorosa dos valores de produção de gás que podem ser obtidos efectivamente em escala real é, neste contexto, difícil. Uma vez que esta depende de diversas variáveis e existe uma margem de incerteza significativa. Este facto é particularmente importante na determinação dos benefícios que a digestão anaeróbia possa trazer para uma determinada instalação, com particular interesse no balanço económico de um possível investimento.

O parâmetro químico que melhor permite fazer uma previsão da produção de gás é a carência química de oxigénio (CQO), dado existir uma relação estequiométrica entre a produção de metano e a mesma. Esta relação indica o valor da CQO correspondente ao gás produzido ou seja, a quantidade de oxigénio necessária para oxidar este gás, de acordo com a equação 3.1



Teoricamente, em condições PTN (0°C, 1 atm) a CQO do metano corresponde a 0,35m³ de CH₄ por kg de CQO utilizada. Dado que uma parte da CQO se destina ao crescimento e manutenção das bactérias, o rendimento em metano é um pouco inferior ao valor de 0,35, situando-se geralmente entre 0,3 e 0,35 de CH₄/kg de CQO removido. É possível controlar a estabilidade do processo através da CQO, conhecendo o seu valor nos resíduos à entrada e saída do digestor. A degradação de 60% da matéria orgânica origina a produção de 0,18 a 0,21 m³ de CH₄ por kg de CQO.

Outra das formas de analisar a quantidade de matéria orgânica é através dos sólidos voláteis (SV) e dos sólidos suspensos voláteis (SSV), podendo estes parâmetros ser determinados com maior simplicidade e com pouco equipamento de laboratório. Este tipo de análises é adequado para materiais com muitas partículas suspensas e material fibroso, tais como lamas ou resíduos de agropecuária. A estimativa a partir dos SV e SSV tem um grau de imprecisão superior, dado que não existe uma relação estequiométrica entre sólidos voláteis e produção de biogás.

Com o conhecimento da composição do substrato utilizado, a respectiva produção de biogás e composição do mesmo pode ser calculada, baseada na reacção estequiométrica. A equação 3.2 exemplifica isto mesmo, para a glicose.



Como resultado, sob condições PTN, teoricamente, 1 mole de glicose dá origem a 2x3 moles de gás (50% CO₂ + 50% CH₄), ou 180 gramas de glicose resulta na formação de 134,4 litros de biogás (6x22,4). De forma semelhante a produção de gás a partir dos lípidos ou proteínas também pode ser calculado.

Apesar dos métodos de cálculo desenvolvidos, os ensaios de biodegradabilidade feitos em laboratório são normalmente a via escolhida, fornecendo informação fiável sobre a produção de biogás, assim como a determinação de possíveis factores que possam influenciar o curso da fermentação.

3.3.3.1 Composição e Características

As proporções entre os elementos constituintes do biogás variam de acordo com os substratos utilizados. Existe de qualquer forma uma estimativa consoante os substratos utilizados, baseada na experiência adquirida ao longo dos anos. Os elementos constituintes do biogás estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química do biogás³

Elementos Constituintes	Concentração % (v/v)
Metano (CH ₄)	55-75
Dióxido de carbono (CO ₂)	20-40
Hidrogénio (H ₂)	1 – 3
Azoto (N ₂)	0,5 – 2,5
Oxigénio (O ₂)	0,1 – 1
Sulfureto de hidrogénio	0,1 – 0,5
Amoníaco	0,1 – 0,5
Monóxido de carbono	0 – 0,1
Vapor de água	1 – 5

De todos os elementos, o mais importante é naturalmente o metano (CH₄), que é o elemento energético produzido pela digestão anaeróbia. A concentração de metano sofre oscilações significativas consoante os substratos utilizados, e antes de qualquer tratamento efectuado ao biogás, a sua concentração varia entre 55 e 75%. O dióxido de carbono (CO₂) é o segundo elemento mais abundante no biogás, e tem propriedades corrosivas, especialmente na presença de água. Um volume de dióxido de carbono superior a 30%, pode aumentar a concentração de ácidos nas lamas, baixando o valor do pH. A presença de azoto, que pode advir da remoção de sulfureto de hidrogénio (H₂S) por via biológica, causa um decréscimo no poder calorífico do biogás. O sulfureto de hidrogénio é um dos compostos mais problemáticos presentes no biogás. Para além dos problemas associados à segurança

³ Composição química do biogás sem qualquer tipo de purificação ou tratamento

dado que é um gás extremamente tóxico, é também extremamente corrosivo. A sua combustão causa também emissões de óxido de enxofre (SO_2). O amoníaco está presente em concentrações muito reduzidas em condições normais, e tem como problemas associados, a produção de óxidos de enxofre (NO_x) durante a combustão. O vapor de água no biogás tem propriedades corrosivas, e aumenta o poder corrosivo de outros elementos, nomeadamente, do sulfureto de hidrogénio e do dióxido de carbono.

Para além da composição química do biogás, é essencial conhecer também as suas propriedades energéticas e físicas do biogás, para a sua utilização em energética (Tabela 3.2). O poder calorífico do biogás está normalmente entre 18,6 e 22,3 MJ/m^3 [10]. Este valor é inferior ao poder calorífico do metano, devido à diluição do metano com dióxido de carbono. O poder calorífico do biogás pode ser calculado, usando como referência o poder calorífico do gás natural cujo valor é 36,14 MJ/m^3

Tabela 3.2 – Propriedades físicas do biogás⁴

Parâmetro	Valor
Poder Calorífico	21,48 MJ/m^3
Índice <i>Wobbe</i>	19,5 MJ/m^3
Densidade	1,21 kg/m^3
Temperatura de ignição	700°C
Limite Mistura explosiva com ar	4,4 – 16,5% (v/v)
Velocidade de propagação da chama	0,25 m/s
Ar necessário para a combustão	5,71 m^3/m^3

Para além do poder calorífico, existem outras propriedades importantes como o índice de *Wobbe*, a densidade, a temperatura de ignição, o limite da mistura explosiva com o ar, a velocidade de propagação da chama e a razão de ar para a combustão.

O índice de *Wobbe* calcula o conteúdo energético de um gás, que relaciona o poder calorífico e a densidade relativa do gás. Este índice é utilizado como valor de comparação entre diferentes gases combustíveis, quando se pretende utilizar diferentes combustíveis num determinado equipamento, como por exemplo caldeiras.

Por razões de segurança, os parâmetros que definem o comportamento do biogás durante a combustão são extremamente importantes. Dentro dos limites de 4,4 a 16,5% (v/v) CH_4 no ar, a mistura arde se existir uma fonte de ignição. Fontes de ignição como a electricidade estática ou pequenas faíscas podem causar a ignição de uma mistura explosiva de gás. É necessário tomar medidas de segurança, durante todos os processos relacionados com o biogás, como o armazenamento, transporte e uso em caldeiras, motores e purificação do biogás. A construção de instalações de biogás deve seguir normas restritas de segurança para edifícios e prevenção de incêndios e protecção contra relâmpagos.

As características do ponto de vista energético do biogás podem ser também analisadas numa comparação com outras fontes de energia, como a gasolina, o gasóleo. Na Tabela 3.3 estão descritas as equivalências entre o biogás e várias fontes de energia.

Tabela 3.3 – Equivalência entre fontes de energia e o biogás

Combustível	Equivalência de 1 m^3 de biogás (23 MJ)
Gasolina	0,73 l
Etanol	1,10 l
Gasóleo	0,65 l
Carvão de madeira	1,24 kg
Energia eléctrica ($\eta=35\%$)	2,2 kWh

⁴ Valores para biogás com 60% (v/v) de CH_4 , 38% (v/v) CO_2 , e 2% de outros elementos

3.3.4 Tratamento do Biogás

O biogás contém muitos compostos que não apresentam qualquer tipo de benefícios do ponto de vista energético, como já foi referido anteriormente. Desta forma é necessário proceder ao tratamento do biogás, após a produção e recolha deste.

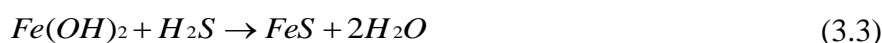
O tipo de tratamento a que o biogás é sujeito varia de acordo com a sua utilização final. Os tratamentos ao biogás incluem geralmente a remoção de água, de sulfureto de hidrogénio (H_2S) e de dióxido de carbono.

A remoção de água é necessária devido à humidade contida no biogás produzido, e que irá causar problemas de corrosão. A remoção de sulfureto de hidrogénio é necessária devido à sua toxicidade e efeito corrosivo nos equipamentos. O nível de H_2S deve ser mantido em valores baixos, recomendados pelo fabricante dos equipamentos utilizados, que geralmente rondam os 250 ppm [13]. Para além disso a combustão do biogás dá origem a SO_2 através da oxidação de H_2S . A remoção de CO_2 é utilizada quando se pretende aumentar o poder calorífico do biogás e se pretende elevar a sua qualidade para valores semelhantes ao gás natural.

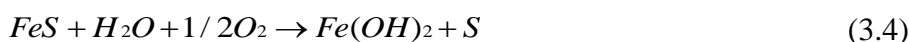
Nas instalações de pequena dimensão, o tratamento do biogás consiste essencialmente na remoção da humidade, que fica condensada nas tubagens de transporte, na remoção do H_2S , e na remoção das partículas em suspensão. Se os destinos do biogás incluírem a compressão ou liquefacção do biogás, a remoção de CO_2 torna-se necessária.

3.3.4.1 Remoção do sulfureto de hidrogénio

Para evitar os problemas de corrosão associados ao H_2S é feita a sua remoção. Para a eliminação do H_2S pode ser utilizado um processo com Hidróxido ferroso, equação 3.3.



Quando a retenção de enxofre atinge 40% da saturação do hidróxido ferroso deve proceder-se à sua substituição ou regeneração por oxidação ao ar, que deve ser feita com todo o cuidado porque a reacção de oxidação é violenta, equação 3.4.



Um processo que é cada vez mais aplicado é a remoção biológica, através da introdução de quantidades de ar controladas no digestor. Com a introdução de ar, as bactérias aeróbias oxidantes de enxofre proliferam e garantem a oxidação do H_2S para enxofre. (equação 3.5)



Para uma remoção biológica do sulfureto de hidrogénio, é necessária uma adição de ar estequiométrica no digestor. Um arejamento excessivo aumenta o conteúdo de azoto, e causa um decréscimo no poder calorífico do biogás resultante. Além disso, a ocorrência de misturas explosivas devem ser prevenidas como medida de segurança na adição de ar. Dependendo da quantidade de H_2S presente no gás, a quantidade de ar necessário pode ser calculado a partir das equações 3.5 e 3.6. Para níveis médios de H_2S encontrados normalmente no biogás, uma adição de 3 a 5% (v/v) de ar relativo ao biogás é suficiente [3].

O processo de remoção do sulfureto de hidrogénio mais utilizado hoje em dia é a remoção biológica [13].

3.3.4.2 Remoção do dióxido de carbono

Com o objectivo de atingir um uso mais eficiente e completo do biogás, a sua purificação para a qualidade do gás natural, e a sua incorporação na rede de gás natural ou purificação adicional para a qualidade de combustível é por vezes adoptada. Para conseguir a qualidade do gás natural entre outros a remoção de CO_2 é um pré-requisito, uma vez que o índice de *Wobbe* do gás natural é de $54,8 \text{ MJ/m}^3$ comparado com os $27,3 \text{ MJ/m}^3$ do biogás (65% CH_4).

O dióxido de carbono pode ser removido com solventes alcalinos regeneráveis como, por exemplo, soluções aquosas de etanolaminas. Com soda cáustica também se pode proceder à sua remoção mas, dado que a solução de soda não é regenerável, o efluente deste processo levanta problemas de poluição.

Nos processos que utilizam soluções de solventes alcalinos, o biogás é lavado em contra corrente num “scrubber” pela solução de solvente.

Em instalações agropecuárias não se faz a remoção, dado que envolve custos de investimento e de exploração desnecessários para as aplicações normais dadas ao biogás nestas instalações.

3.3.5 Armazenamento do biogás

Uma instalação de produção de biogás, alimentada regularmente e em funcionamento normal, tem uma produção relativamente constante.

Para fazer face à variação do consumo, não só aos períodos em que não há consumos como também aos períodos de maior consumo, as instalações de biogás incluem sempre equipamentos de armazenagem, designados de gasómetros.

É obvio que, tratando-se de um gás, seria desejável proceder à sua liquefacção para aumentarmos o valor da sua densidade energética, que é muito baixo quando comparado com os valores respectivos de outros combustíveis tradicionais. A densidade energética do biogás ronda os 20 MJ/m^3 , valor significativamente diferente quando comparado com o gasóleo (35000 MJ/m^3) ou o propano líquido (25000 MJ/m^3). Porém, a liquefacção do biogás não é, normalmente, praticada dado que o metano tem uma temperatura crítica muito baixa ($-82,5^\circ\text{C}$), o que iria levar a elevados custos nas operações de arrefecimento e de compressão que tornam praticamente inviável esta operação.

Em alternativa, pode concentrar-se a energia do biogás procedendo à sua compressão a pressões relativamente baixas e à temperatura ambiente, seguida de dissolução em propano líquido, butano líquido ou gasóleo. Deste modo consegue-se também aumentar a densidade energética do biogás, embora de uma forma menos eficaz.

Por vezes também se armazena o biogás, sob a forma gasosa, em reservatórios metálicos sob pressão, do tipo de reservatórios utilizados para os gases de petróleo, a pressões relativamente baixas (15 a 20 bar) e à temperatura ambiente.

Qualquer que seja o método usado para aumentar a densidade energética os custos são sempre elevados de modo que, sempre que possível tendo em conta as utilizações, o biogás é armazenado e utilizado à pressão ambiente, à medida que vai sendo produzido. Normalmente garante-se uma capacidade de armazenagem à pressão ambiente equivalente, no máximo, a meio dia produção.

Em sistemas associados às instalações agropecuárias, o sistema de armazenagem mais usado utiliza gasómetros flexíveis do tipo balão, construídos em tela butílica, que trabalhando a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica e à temperatura ambiente.

3.3.6 Utilização do biogás

O biogás, sendo uma fonte de energia renovável bastante versátil, que pode ser utilizada para a produção de calor, electricidade ou ambos em simultâneo, sendo nesta última que regista maior eficiência energética.

As tecnologias associadas à utilização do biogás estão bastante desenvolvidas, uma vez que são baseadas em tecnologias utilizadas correntemente para a utilização de combustíveis fósseis. Este facto representa uma vantagem para a utilização do biogás, uma vez que estes equipamentos estão bastante testados e desenvolvidos e não requerem investimentos de pesquisa e desenvolvimento.

A utilização energética do biogás apresenta também vantagens ambientais, como qualquer outra fonte de energia renovável. É interessante verificar que a electricidade proveniente do biogás, apesar de emitir CO₂, acaba por ser ambientalmente mais favorável que a energia eólica por exemplo, Tabela 3.4. Para tal contribui o facto da combustão de biogás converter CH₄ em CO₂ (equação 3.7). Esta conversão resulta num efeito de estufa negativo associado ao biogás, já que o CH₄ apresenta um efeito de estufa cerca de 20 vezes superior.

É necessário definir os requisitos mínimos para a utilização do biogás. O poder calorífico deve estar acima dos 4 kWh/m³. A presença de elementos como o Sulfureto de hidrogénio, cloro, flúor ou compostos silicónicos corroem os motores e as caldeiras, e por isso devem ser removidos. A sujidade pode causar depósitos nas tubagens e o entupimento dos sistemas de injeção de gás. Para além disso o vapor de água também deve ser removido.

Tabela 3.4 – Comparação com a emissão de CO₂ de várias fontes de produção de electricidade

Fonte de electricidade	ton CO ₂ /MWh
Carvão	0,89
Petróleo	0,72
Gás Natural	0,48
Energia Eólica	0
Biogás	- 2,18

Fonte: [17]

3.3.6.1 Aquecimento

Nas explorações pecuárias o biogás é frequentemente utilizado em equipamentos de queima para a produção de energia térmica, utilizada no aquecimento dos pavilhões de maternidade e recria. O uso térmico do biogás através da sua combustão em caldeiras representa a aplicação mais simples. A combustão do biogás pode ser representada pela equação 3.7



3.3.6.2 Co-geração a partir de biogás

Através da combustão, o conteúdo energético do biogás pode ser utilizado com uma eficiência considerável para fins de aquecimento. O uso do biogás em motores de co-geração (CHP) transfere simultaneamente a energia química do metano em electricidade (cerca de 1/3) e calor (cerca de 2/3). Enquanto a electricidade pode ser usada completamente, na instalação ou injectada na rede, o grau de utilização do calor pode ser reduzido, se não existirem utilizações para este. O calor é normalmente utilizado para a manutenção da temperatura do digestor. O uso do biogás em sistemas CHP representa a sua forma mais comum de utilização, existindo um número elevado de fornecedores comerciais nesta área. Instalações típicas vão desde os 100kW até 3 a 5 MW de potência eléctrica. A eficiência eléctrica dos equipamentos varia entre 34 a 40% [3].

Para prevenir emissões de gases poluentes, os motores co-geração devem ser ajustados para as condições do combustível utilizado. Limites restritos de poeiras, CO, NO_x, SO₂, e H₂S devem ser cumpridos.

3.3.6.3 Integração na rede de gás natural ou transportes

Outras utilizações possíveis para o biogás é a integração na rede de gás natural, ou o seu uso nos transportes. Este tipo de utilizações são menos comuns, uma vez que o biogás necessita de vários processos de purificação adicionais, como a remoção de dióxido de carbono, traduzindo-se em custos elevados.

3.4 Substratos

Considera-se substrato aquilo que pode ser convertido em metano pelas bactérias anaeróbias, e pode ir desde águas residuais até sólidos de elevada complexidade.

A digestão anaeróbia está associada ao tratamento de resíduos de origem agrícola, mais concretamente, da criação de animais. Contudo a digestão anaeróbia estende-se a vários domínios ao nível dos substratos, desde resíduos industriais, municipais e mais recentemente culturas energéticas.

O tipo de substratos influencia alguns parâmetros operacionais, assim como a configuração dos digestores.

3.4.1 Características dos substratos

Cada tipo de substrato possui determinadas características ao nível do conteúdo em sólidos, assim como ao nível dos nutrientes presentes. Será feita uma breve descrição dos substratos mais comuns provenientes da agricultura,

Tabela 3.5.

Resíduos de suinicultura

Existem mais de seis espécies de suínos que são normalmente criados para consumo humano, resultando em grandes variações ao nível do teor em sólidos (2 – 10%) e do conteúdo de matéria orgânica. Em explorações de com mais de 1000 animais os excrementos dos porcos são normalmente recolhidos sob a forma de lama, uma vez que estes são recolhidos com recurso a grandes quantidades de água. A diluição destes substratos resulta numa concentração de 2 a 5%, o que torna muitas vezes o sistema de digestão inviável economicamente. Através do uso de sistemas de recolha mecânicos, é possível obter concentrações para as lamas recolhidas entre 5 a 10%.

Resíduos de gado bovino

As lamas provenientes do gado bovino são tipicamente recolhidas através de sistemas mecânicos, contendo muitas vezes restos de palha, o que provoca variações no conteúdo em sólidos.

Resíduos de aves

As aves, normalmente galinhas ou frangos, são mantidas em instalações de grande escala, com milhares de animais. Estes resíduos são relativamente concentrados (20%) e têm concentrações de amónia elevadas (8g.l⁻¹). Este conteúdo elevado em amónia pode ter efeitos inibidores no processo de digestão.

Tabela 3.5 – Produção de estrume dos vários animais

Tipo de Animal	Peso vivo [kg]	Volume [l.d ⁻¹]	Sólidos totais [%]
Vaca Leiteira	500	55	11-12
Gado Engorda	250-400	19	8,7
	400-500	24	12
Porco Engorda	15	1,0	-
	70	4,6	5,6
	125	4,0	9,5
	170	14,9	-
Galinhas poedeiras	1,8	0,1	10-30
Aves Engorda	0,9	0,9	10-30

Fonte: [18]

3.4.2 Biodegradabilidade dos substratos

As taxas de conversão em biogás dos resíduos orgânicos variam entre 0,15 e 0,9 m³.kg⁻¹. Contudo a velocidade de degradação dos substratos varia significativamente com a composição dos substratos, como por exemplo, o conteúdo em proteínas, carboidratos e gorduras. As gorduras são os compostos que produzem mais biogás, contudo, devido à sua complexidade molecular, requerem maiores tempos de retenção. As lamas dos animais contêm geralmente pouca quantidade de gordura e uma quantidade elevada de proteínas, sendo o componente principal os carboidratos.

Consoante a composição química e física dos substratos, a quantidade de matéria orgânica degradável varia entre 20 e 90%. [18]

Na

Tabela 3.6, estão listados alguns substratos que podem ser utilizados para a produção de biogás, assim como as suas características: conversão em biogás, tempos de retenção, teor em sólidos e razão C:N.

Tabela 3.6 – Características de substratos utilizados na digestão anaeróbia

Resíduo	Sólidos totais [%]	Sólidos Voláteis [% ST]	Razão C:N	Conversão em biogás [ml CH ₄ .kg ⁻¹ SV]	Tempo retenção [dias]
Madeira	60-70	99,6	723	-	33
Conteúdo estômago e intestino	-	85	11-21	680	62
Desperdícios alimentares	10	80	-	500 – 600	33
Porco	3-8	70-80	3-10	300 – 500	20
Vaca	5-12	75-85	6-20	150 – 350	20
Aves	10-30	70-80	3-10	350 – 600	30
Estrume Jardim	60-70	90	100-150	200 – 500	8 – 30
Palha	70	90	90	100 – 500	10 – 50
Relva	20-25	90	12-25	550	10
Silagem	15-25	90	10-25	560	10
Óleo comestível	-	-	-	1104	30
Amido processado	-	-	-	350 - 450	25
Fruta	15-20	75	35	250 – 500	14

Fonte: [3,18]

3.4.3 Nutrientes

O curso da digestão anaeróbia está também dependente dos nutrientes presentes nos substratos digeridos. Para que se obtenha uma digestão anaeróbia estável deve existir um equilíbrio adequado entre os vários nutrientes. Os nutrientes podem ser agrupados em macronutrientes e micronutrientes, de acordo com a necessidade das bactérias.

Os dois macronutrientes mais importantes em qualquer processo biológico são o azoto e o fósforo. Estes nutrientes estão disponíveis para as bactérias anaeróbias na forma de azoto amoniacal (NH_4^+ -N) e ortofosfatos (HPO_4^- - P), respectivamente. Estes nutrientes, como todos os outros, estão disponíveis para as bactérias apenas na forma solúvel.

A quantidade de azoto e fósforo, que deve estar disponível nos substratos que alimentam o digestor, podem ser determinados a partir da CQO desses mesmos substratos. Os requisitos ao nível dos nutrientes nos digestores anaeróbios podem variar bastante, para diferentes cargas orgânicas. As razões de CQO:N:P podem ir desde 1000:7:1 até 350:7:1 [10], para cargas orgânicas elevadas e baixas, respectivamente. A maior parte dos substratos aplicados não necessitam de suplementos ao nível dos nutrientes. A procura por fósforo e enxofre pode ser facilmente satisfeita pela maior parte dos substratos comuns. Se for necessária uma adição de nutrientes para o azoto e fósforo, podem ser utilizados vários produtos químicos como cloreto de amónia, amónia e ureia, para o fósforo, sais de fosfato e ácido fosfórico. Os níveis de azoto são importantes uma vez que a falta de azoto retarda o crescimento bacteriano, enquanto que um excesso pode rapidamente conduzir a toxicidade por amónia. Existem substratos com excesso de azoto, que provêm normalmente de matadouros ou unidades de transformação de carne, assim como existem outros com falta de azoto, como por exemplo, resíduos da indústria do papel.

A falta de nutrientes ou de equilíbrio entre estes pode perturbar ou abrandar consideravelmente a produção de metano. O intervalo para a razão C:N (relação entre carbono e azoto) para uma boa performance no digestor situa-se entre 25 e 32, ainda que a produção de metano ocorra para razões C:N superiores ou inferiores. Por exemplo, para as lamas de suinicultura, a razão C:N é tipicamente de 6 a 8. Esta razão varia consideravelmente entre os vários substratos. Uma forma de procurar um equilíbrio entre nutrientes é através da Co-digestão conjunta de substratos com características diferentes. Para valores muito elevados para a razão C:N, o processo pode ser limitado pela pouca disponibilidade do azoto, que é um constituinte fundamental para a formação da biomassa bacteriana. Em contrapartida, valores excessivamente baixos provocam a acumulação da amónia que pode atingir valores de concentração tóxicos para a população microbiana ou capazes de a inibir. Em geral, são preferíveis valores relativamente baixos, desde que o azoto não dê origem a concentrações em amónia que possam provocar efeitos inibidores para a fermentação. A

Tabela 3.6 mostra a grande variação que existe entre os vários substratos ao nível da razão C:N.

As bactérias presentes nos digestores anaeróbios, nomeadamente as metanogénicas, têm necessidades particulares de micronutrientes diferentes das restantes bactérias. Os micronutrientes necessários incluem: cobalto, ferro, níquel e sulfuretos. Existem outros elementos necessários às enzimas das bactérias metanogénicas como o selénio e o tungsténio, molibdénio, bário, cálcio, magnésio e sódio.

O cobalto é necessário para os sistemas de enzimas das bactérias metanogénicas, favorecendo uma conversão eficiente de acetato para metano.

O ferro é um intermediário nas reacções de oxidação redução, e contribui também para a precipitação do sulfito, floculação e estrutura dos biofilmes. Um problema associado ao ferro é a dificuldade na sua assimilação por parte das bactérias, uma vez que este tem que estar em solução, requisito que não é muitas vezes satisfeito.

O níquel não é um nutriente normalmente necessário para o crescimento das bactérias, sendo um requisito único das bactérias metanogénicas. A adição de níquel pode aumentar a taxa de utilização de acetato pelas bactérias metanogénicas.

Os sulfuretos são a principal fonte de enxofre para as bactérias metanogénicas. Ainda que os sulfuretos sejam considerados um micronutriente, o conteúdo deste nas bactérias é relativamente elevado. O valor dos sulfuretos nas células bacterianas é 50% superior ao conteúdo em fósforo.

3.4.4 Pré-tratamento dos substratos

Existem determinados substratos que requerem um pré-tratamento antes de serem introduzidos no digestor anaeróbio. O motivo para este tratamento pode dever-se à presença de elementos contaminantes ou tóxicos nos substratos, assim como concentrações demasiado elevadas.

Um dos requisitos principais para a digestão é a existência de uma mistura homogénea, permitindo uma transferência de massa satisfatória entre as partículas sólidas e a fase líquida e gasosa. O substrato deve ser distribuído homogeneamente dentro do recipiente de digestão, e as bolhas de gás formadas devem ser libertadas imediatamente das células ou agregados. Em alguns casos, uma elevada quantidade de matéria seca dos substratos pode requerer uma diluição com água ou com outros substratos menos concentrados. Dependendo das propriedades dinâmicas de fluidos dos substratos (viscosidade, dimensão das partículas etc) sistemas homogéneos de fase líquida exigem um conteúdo em sólidos inferior a 10%. Fermentações secas operam com uma concentração de sólidos entre 20 a 35%. O pré-tratamento mais simples é a diluição, e através desta podem ser evitados problemas como perturbações de pH, concentrações demasiado elevadas e efeitos inibitórios.

Para além da diluição, existem alguns substratos que necessitam de uma homogeneização através de meios mecânicos, como a trituração ou o esmagamento, como por exemplo material mais volumoso. Através deste pré-tratamento acelera-se a biodegradação.

A regulamentação europeia (EC) 1774/2002 define como possível o uso de subprodutos animais como substratos para a produção de biogás, e define condições de tratamento para o seu uso. Alguns substratos estão sujeitos a esterilização (133°C) ou pasteurização (70°C) por razões de segurança.

Instalações que utilizam culturas energéticas implementam normalmente um pré-tratamento para o armazenamento dos substratos, que inclui o seu corte e compactação.

3.4.5 Componentes inibidores dos substratos

A maior parte dos compostos ou produtos metabólicos presentes no digestor anaeróbio têm intervalos de concentração ideais para que o processo se desenrole de uma forma eficiente. Ocasionalmente, a presença de determinadas substâncias pode causar fenómenos de inibição, perturbando ou parando mesmo todo o processo.

Existem muitos componentes inibidores nos substratos que podem causar perturbações na digestão anaeróbia. De forma semelhante às perturbações ambientais no digestor, como a queda do pH, ou alterações de temperatura, os compostos tóxicos podem abrandar a produção de metano, provocar um decréscimo do conteúdo em metano do biogás ou até uma falha completa de toda a metanogénese. As inibições relatadas vão desde ácidos gordos de cadeias longas, até antibióticos, fenóis, clorofórmio e níveis elevados de metais pesados.

A fermentação metanogénica é sensível à presença de numerosos compostos e metais pesados. Assim, por exemplo, a sua tolerância para com os derivados clorados do metano, o ião cianeto e os metais pesados sob forma iónica é da ordem de 1 ppm. O formaldeído, o anídrico sulfuroso e o ácido sulfídrico revelam-se também tóxicos a partir de concentrações compreendidas entre 50 e 400 ppm [19].

Um componente que pode ser tóxico em determinadas concentrações, ou condições de pH existentes no digestor, é o azoto. O azoto amoniacal ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$) ou iões amónia (NH_4^+) podem ser transferidos para o digestor, ou ser produzidos neste durante o processo de digestão anaeróbia durante a degradação de compostos orgânicos azotados, tais como aminoácidos e proteínas. O azoto existe reduzido sob duas formas, o ião amónia (NH_4^+) e a amónia (NH_3). Os iões amónia são usados pelas bactérias como fonte de azoto, sendo a amónia tóxica para as bactérias. O balanço entre estas duas

formas de azoto é determinado pelo valor do pH, que se encontram em quantidades iguais quando o valor do pH é igual a 9,3. Para um pH neutro, a amónia representa apenas 0,5% do azoto reduzido, não representando assim qualquer perigo de inibição [10].

Os efeitos do azoto amoniacal/amónia num digestor anaeróbio são positivos e negativos. Para concentrações de 50 a 200 mg.l⁻¹ representam efeitos positivos, entre 200 e 1000mg.l⁻¹ não representam efeitos adversos, tendo um efeito inibidor quando o pH é superior a 7, para concentrações entre 1500 a 3000 mg.l⁻¹. Uma descarga repentina de NH₃ pode causar inibição nas bactérias metanogénicas e consequentemente uma rápida acumulação de ácidos voláteis seguida de uma descida do pH, levando na pior das hipóteses a uma paragem do processo.

Na maior parte dos casos a inibição é reversível e desaparece após a remoção dos produtos tóxicos. Além disso, a adaptação gradual a níveis elevados de substâncias inibidoras pode ser frequentemente observada, e por vezes até ocorre uma degradação completa dos compostos tóxicos como por exemplo pentaclorofenol.

3.5 Digerido

Para além do biogás, outro dos produtos da digestão anaeróbia é o digerido. O digerido consiste no efluente do digestor e é caracterizado por uma carga orgânica inferior e uma maior quantidade de azoto sob a forma amoniacal. Contém ainda células bacterianas e resíduos de fermentação. Dependendo do processo de digestão anaeróbia, até cerca de 90% da fracção biodegradável pode ser estabilizada e convertida em biogás. Consoante a natureza dos substratos utilizados, assim como as suas características físico-químicas, o digerido pode ter várias utilizações. O digerido tem um odor bastante atenuado quando comparado com o odor dos resíduos antes do tratamento. O digerido pode ter várias utilizações, consoante a dimensão das instalações.

O uso do digerido na agricultura representa a único tratamento possível quando a fracção líquida e sólida se encontra misturada. Em vários países europeus esta é a aproximação utilizada, que é regulada pela quantidade de azoto que se pode aplicar nos solos. A directiva europeia 91/676/EEC limita a aplicação de azoto nos solos até 170kg por hectare por ano. A utilização do digerido como fertilizante é a opção mais barata, ainda que possa ter desvantagens, como a necessidade de construção de reservatórios de grande volume. Para grandes centrais de digestão anaeróbia, que tratam grandes quantidades de resíduos, o uso em solos agrícolas não representa uma solução. Para além da necessidade de vastas áreas agrícolas, os custos de transporte tornar-se-iam muito elevados [20].

Uma gestão inadequada do digerido e espalhamento nas terras agrícolas pode ser acompanhada de odores. Por este motivo, um controlo adequado da qualidade do digerido e o cumprimento de boas práticas agrícolas é indispensável. Apenas um digerido suficientemente estabilizado pode garantir a prevenção de emissões, e tirar partido de todas as vantagens da reciclagem de nutrientes.

Uma das melhores formas de utilizar o estrume é fazer com que os nutrientes estejam disponíveis para as culturas. A digestão anaeróbia do estrume cumpre este objectivo ao converter parte da matéria orgânica para a forma mineral. Este facto é relevante para o caso do azoto, onde o azoto orgânico é transformado em amónia, que está facilmente disponível para as culturas. Esta aplicação do digerido reduz a necessidade de aplicar azoto na forma mineral e pode diminuir a volatilização da amónia e a lixiviação do azoto, reduzindo os impactos ambientais [21].

Relativamente às instalações pecuárias, as principais limitações encontradas na substituição dos adubos minerais pelo digerido, estão relacionadas com a baixa concentração de elementos fertilizantes, dificuldades na determinação da concentração de elementos fertilizantes e na presença de metais pesados.

As baixas concentrações de elementos fertilizantes elevam os custos de transporte e manuseamento, sendo uma das razões para que se criem condições nas unidades de exploração para a obtenção de lamas com teores em sólidos elevados (8 a 10%).

As dificuldades na determinação da concentração de elementos fertilizantes, devem-se à presença de resíduos sólidos em suspensão que têm tendência para decantar. Este problema reduz-se quando o esgoto se encontra já relativamente estabilizado, por ter sido sujeito a tratamento por digestão

anaeróbia, ou mesmo após período de armazenagem mais ou menos longo nas fossas de recolha. Para ultrapassar este problema pode proceder-se à determinação dos elementos fertilizantes na altura da aplicação no terreno agrícola, para se poder definir a dosagem correcta a aplicar. Esta determinação pode ser feita medindo a densidade relativa com um densímetro e, a partir deste valor, calculando o teor em sólidos, em azoto total (N) e em pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Os esgotos pecuários contêm normalmente metais pesados, principalmente cobre e zinco, que entram nas dietas alimentares não só como fármacos mas também como factores de aceleração de crescimento dos animais, principalmente em explorações intensivas. Cerca de 70 a 90% do cobre e 92 a 96% do zinco são eliminados pelos dejectos dos animais. Quando se aplica resíduos provenientes de pecuárias como fertilizante, a quantidade destes elementos é superior à consumida pelas plantas. Daí que a utilização prolongada destes esgotos conduza inevitavelmente ao aumento da concentração destes metais no solo. Porém, uma adubação correcta e controlada com este tipo de resíduos, feita em solos com características favoráveis (com elevada capacidade de permuta iónica e com pH neutro ou alcalino), permite a sua utilização ao longo de dezenas de anos.

Para instalações de grande dimensão, opta-se normalmente pela remoção do azoto através de vários métodos.

3.6 Co-digestão

A Co-digestão anaeróbia envolve a digestão de dois ou mais substratos em simultâneo no digestor. Este tipo de digestão apareceu nos anos 90 e impulsionou a digestão anaeróbia uma vez que proporciona rendimentos de biogás significativamente superiores, assim como vantagens ao nível dos custos, dado que é mais dispendioso a digestão de dois substratos separadamente, uma vez que implica a existência de duas instalações. A Co-digestão beneficia assim de um efeito de escala.

Para além desses factores, existe um aspecto extremamente importante que se prende com o facto de existirem substratos que têm conversões elevadas em biogás, mas que não conseguem manter uma digestão estável quando digeridos sem a adição de um co-substrato.

Através da Co-digestão podem ser encontrados teores em sólidos, assim como equilíbrios ao nível dos nutrientes muito eficazes. Por exemplo, combinar substratos com concentrações elevadas em azoto com outros onde esta é baixa. Exemplos da diversidade das razões C:N estão representadas na Tabela 3.6.

Os substratos utilizados são normalmente derivados das indústrias de produção animal, assim como de resíduos biológicos municipais, tais como: resíduos alimentares de restaurantes e hospitais, produtos derivados de unidades de processamento de carne (sangue, sistema digestivo), resíduos da indústria bioquímica, etc.

4. Subprodutos Animais

Os substratos utilizados neste trabalho enquadram-se nos designados subprodutos animais.

Os subprodutos animais são todos os corpos animais ou partes destes e produtos de origem animal que não são para consumo humano, por não servirem para o efeito ou porque simplesmente não existe mercado para estes produtos como produto alimentar.

Como resultado do aumento da produção e consumo de carne, a indústria de processamento de carne é responsável por um aumento de subprodutos animais não consumíveis. Os produtos animais não consumíveis representam, em alguns casos, um perigo para a saúde pública. Assim, devem ser eliminados através de vários processos, e /ou valorizados quer energeticamente quer como fertilizantes ou ambos.

Por representarem um potencial risco para a saúde pública e animal, existe actualmente um conjunto de legislação europeia que tem como objectivo erradicar os riscos associados a estes produtos, no seio da comunidade europeia.

4.1 Legislação

Existe um conjunto de regulamentações (EC No 1774/2002) criadas pela comunidade europeia, dedicadas à gestão dos subprodutos animais. Estas regulamentações foram adoptadas na sequência de uma série de crises de doenças no gado, como a encefalopatia espongiforme transmissível (EET), dioxinas, ou a clássica gripe suína, e introduziram um conjunto de medidas para reduzir os riscos para a saúde pública e animal. Após a regulamentação inicial, foi já adoptada legislação adicional, com base na regulamentação inicial. Além disso as normas definidas inicialmente foram sendo adaptadas desde 2003 tendo em conta o progresso científico e tecnológico.

As medidas introduzidas pela regulamentação foram:

- Uma categorização dos subprodutos animais baseada no seu risco para a saúde pública e animal, que define também as suas possíveis utilizações ou tratamentos necessários.
- A obrigação de proceder à recolha e processamento dos subprodutos animais sem demora.
- A exclusão de subprodutos animais que são impróprios para o consumo humano da cadeia alimentar dos animais de criação.
- A proibição de uma reciclagem dos subprodutos animais, que restringe o uso de subprodutos animais para alimentação de animais de outra espécie.
- A obrigação de processar os subprodutos animais em instalações devidamente certificadas e controladas.

4.1.1 Classificação

Como foi mencionado anteriormente, uma das medidas tomadas pela comissão europeia e pela nova regulamentação, foi a criação de uma categorização dos subprodutos animais, baseada no risco que estes representam para a saúde pública e animal. Desta forma, serão descritas as várias categorias definidas para os subprodutos animais.

A categorização correntemente adoptada compreende 3 categorias.

Categoria 1

São classificados como pertencendo à categoria 1, os seguintes materiais:

- Todas as partes do corpo, incluindo os couros e peles, de animais suspeitos de estarem infectados, ou que estejam confirmadamente infectados com uma EET.
- Animais abatidos no âmbito de medidas de erradicação de EET, animais de companhia, animais de jardim zoológico, animais de circo, animais utilizados para fins experimentais, e animais selvagens suspeitos de estarem infectados com doenças transmissíveis.
- Restos de alimentos que sejam provenientes de meios de transporte que efectuem transportes internacionais, pertencem também à categoria 1.

Além disso, misturas de matérias da categoria 1 com matérias de qualquer outra categoria, são classificadas como categoria 1.

Categoria 2

São classificados como pertencendo à categoria 2, os seguintes materiais:

- Mistura de dejectos sólidos e líquidos dos animais, com maior ou menor grau de diluição, contendo, por vezes, restos de rações, de palhas ou de fenos (chorume) e conteúdo do aparelho digestivo.
- Todas as matérias animais com excepção das pertencentes à categoria 1 e recolhidas aquando do tratamento das águas residuais de matadouros,
- Produtos de origem animal que contenham resíduos de medicamentos veterinários e contaminantes cujas concentrações excedam os limites comunitários.
- Produtos de origem animal, com excepção das matérias da categoria 1, importados de países terceiros e que não cumpram os requisitos veterinários comunitários.
- Animais não pertencentes à categoria 1 que não tenham sido abatidos para consumo humano.

Além disso, qualquer mistura subprodutos de categoria 2 com produtos da categoria 3.

Categoria 3

São classificados como pertencendo à categoria 3, os seguintes materiais:

- Partes de animais abatidos, próprias para consumo humano mas que, por motivos comerciais, não se destinem ao consumo humano,
- Partes de animais abatidos, rejeitadas como impróprias para consumo humano, mas não afectadas por quaisquer sinais de doenças transmissíveis,
- Couros e peles, cascos e cornos, cerdas de suíno e penas originários de animais abatidos num matadouro e declarados próprios para consumo humano depois de submetidos a uma inspecção *ante mortem*.
- Sangue obtido de animais não ruminantes que sejam abatidos num matadouro, declarados próprios para consumo humano depois de submetidos a uma inspecção *ante mortem*.
- Subprodutos animais derivados do fabrico de produtos destinados ao consumo humano, incluindo os ossos desengordurados e os torresmos, restos de géneros alimentícios de origem animal, para além dos restos de cozinha e de mesa, que já não se destinem ao consumo humano, por motivos comerciais ou devido a problemas de fabrico ou embalagem.
- Leite cru originário de animais que não apresentem sinais clínicos de qualquer doença transmissível.
- Peixes ou outros animais marinhos, excepto os mamíferos marinhos, capturados no mar alto para a produção de farinha de peixe, bem como os subprodutos frescos de peixe provenientes de fábricas de produtos à base de peixe destinados ao consumo humano.
- Cascas de ovos originárias de animais que não apresentem sinais clínicos de qualquer doença transmissível.
- Sangue, couros e peles, cascos, penas, lã, cornos, pêlos e peles com pêlo originários de animais sãos.

4.2 Subprodutos Animais e Biogás

De acordo com a regulamentação (EC) N° 1774/2002, os diferentes substratos disponíveis para a produção de biogás requerem diferentes tratamentos. As necessidades de tratamento podem ir desde a ausência de qualquer tratamento até à pasteurização ou esterilização, e a aprovação da respectiva instalação de biogás deve estar de acordo com as regulamentações nacionais, ou com a regulamentação (EC) N° 1774/2002. Os subprodutos disponíveis para a produção de biogás, assim como os tratamentos necessários estão resumidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resumo das matérias que podem ser utilizadas para a produção de biogás e os pré-tratamentos necessários

Categoria	Material que pode ser tratado em instalações de biogás
Categoria 1	Não designado
Categoria 2 – sem tratamento preliminar	Estrume de animais, assim como o conteúdo do aparelho digestivo, leite e colostro
Categoria 2 – Esterilização com vapor	Todos os animais classificados na categoria (animais mortos durante a criação ou animais mortos que não são para consumo humano)
Categoria 3 - Numa central de biogás aprovada pelo artigo 15 da regulamentação (EC) N° 1774/2002	Todos os materiais classificados na categoria 3 (desperdícios da indústria alimentar, resíduos animais provenientes de matadouros adequados ao consumo humano)
Categoria 3 - Centrais aprovadas por legislação nacional	Desperdícios alimentares (excepto os provenientes de meios de transporte internacionais)

Fonte: [20]

5. Materiais e métodos

Para avaliar o comportamento da co-digestão de resíduos provenientes da suinicultura com a farinha animal, foi utilizada uma abordagem experimental onde foram efectuados ensaios anaeróbios de biodegradabilidade. Para complementar os ensaios de biodegradabilidade foi efectuada a caracterização físico-química dos substratos através de determinações analíticas, antes e depois dos testes de biodegradação.

Durante os ensaios de biodegradabilidade procedeu-se à leitura do volume de biogás produzido, assim como à medição da composição química do biogás produzido.

5.1 Origem dos Substratos

Neste estudo, os substratos utilizados foram os resíduos de suinicultura e as farinhas animais, ambos subprodutos de categoria 2.

Os resíduos de suinicultura utilizados, consistiram no efluente resultante das fossas dos vários pavilhões da pecuária, contendo os dejectos dos animais assim como as águas das lavagens dos pavilhões.

As farinhas animais utilizadas são provenientes da criação de aves.

A recolha dos resíduos de pecuária foi efectuada no dia 5 de Julho de 2011, na pecuária gerida pela Suinvest Lda, na localidade de Ribeira de S. João. Esta pecuária tem capacidade para 13000 suínos, produzindo diariamente cerca de 180 m³ de resíduos.

Os resíduos de suinicultura foram recolhidos nos tanques onde são reunidos os efluentes dos vários pavilhões da exploração, Fig. 5.1. Estes tanques estão localizados imediatamente antes do sistema de crivagem, onde é retirada grande parte dos sólidos presentes no efluente. Após a passagem pelo crivo o efluente é conduzido para as lagoas, Fig. 5.1.

Foram recolhidos 15 litros de efluente, quantidade suficiente para os testes de biodegradação e para todas as determinações analíticas.

Após a recolha, a amostra foi armazenada em câmara frigorífica à temperatura de 4°C.

As farinhas animais foram recebidas também no dia 5 de Julho de 2011 e foram armazenadas à temperatura ambiente.



Fig. 5.1 – Tanques de recolha do efluente dos pavilhões e uma das lagoas da pecuária

5.1.1 Preparação das Misturas

Para o estudo da co-digestão anaeróbia de farinhas animais com resíduos de suinicultura foram definidas várias razões de mistura entre os dois substratos.

O valor de referência utilizado foi o fornecido pela empresa alemã que definiu um total de 3,2 toneladas de farinha animal por dia para os 180m³ de efluente de suinicultura, sendo a fracção de farinha animal de 1,75%. Com base neste valor, definiram-se todas as misturas utilizadas nos ensaios de biodegradação. Foi definida uma primeira mistura com a fracção de farinha indicada pela empresa alemã (R.S. Farinha), e outras duas contendo, respectivamente, um aumento de 25% e um decréscimo de 25% da quantidade de farinha. Estas misturas foram designadas de “R.S. Farinha +25%” e “R.S. Farinha -25%”. Foi ainda preparada uma quarta amostra, destinada para a avaliação da produção das lamas de suinicultura e que, por isso, não teve qualquer adição de farinha animal na sua constituição Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Descrição das várias misturas

Misturas	Efl. Pecúária [g]	Farinha [g]	% Farinha
R.S.	3305.2	0	-
R.S. Farinha -25%	3304.1	44.07	1.32%
R.S. Farinha	3303.7	58.81	1.75%
R.S. Farinha +25%	3307.2	73.71	2.18%

5.2 Ensaios de biodegradabilidade anaeróbia

Os ensaios de biodegradabilidade consistem num teste simples para determinar a potencial produção de metano através da biodegradação anaeróbia de uma determinada massa ou substrato. Estes ensaios de biodegradabilidade são bastante usados há mais de 50 anos para testar inúmeros materiais diferentes, quer em condições aeróbias quer em condições anaeróbias.

A biodegradabilidade dos sólidos orgânicos, a taxa de degradação e a actividade das populações microbiológicas presentes nos digestores anaeróbios, são parâmetros críticos para o desenvolvimento de novos processos anaeróbios, assim como, para a definição do desempenho e estabilidade dos processos. Os ensaios de biodegradação são um teste simples, utilizado para determinar a potencial produção de metano através da biodegradação anaeróbia de um substrato [22]. Estes ensaios permitem avaliar uma série de factores como o grau de conversão do substrato, a produção de biogás, o tempo de retenção hidráulico (TRH), a existência de inibidores e o comportamento do processo em fase de arranque e em fase estacionária.

Os ensaios são normalmente realizados em descontínuo, isto é, sem alimentação para além da inicial e, por esta razão, os resultados obtidos têm algumas limitações, pois são dependentes do tipo de sistema usado, da adaptação do inoculo ao substrato e de parâmetros físico-químicos que afectam a digestão anaeróbia, que nem sempre coincidem quantitativamente com os que são deduzidos a partir de sistemas com alimentação em contínuo.

Contudo, ponderando previamente a possível existência de desvios significativos e tomando os devidos cuidados, os resultados obtidos com estes sistemas podem ser usados com bastante fiabilidade para avaliar a viabilidade duma possível implementação duma central de produção de biogás, fazer uma previsão das possíveis receitas energéticas, efectuar um balanço técnico-económico e tirar conclusões sobre a oportunidade de se proceder a um eventual investimento.

5.2.1 Procedimento e sistema experimental

O sistema experimental utilizado é constituído por pequenos reactores aquecidos e mantidos no valor de temperatura em que se pretende realizar o processo, onde são colocados os resíduos a estudar e um inóculo bacteriano, em proporções adequadas, durante um período de tempo suficiente para que se degrade o substrato. Diariamente observa-se a produção de biogás e, no final do ensaio, procede-se à caracterização do substrato degradado.

Os ensaios efectuados para este estudo foram realizados em regime de alimentação descontínua, utilizando reactores laboratoriais, com um volume total de 1000 ml, nos quais foi colocado um volume de 700 ml das diferentes misturas (Tabela 5.1) a digerir.

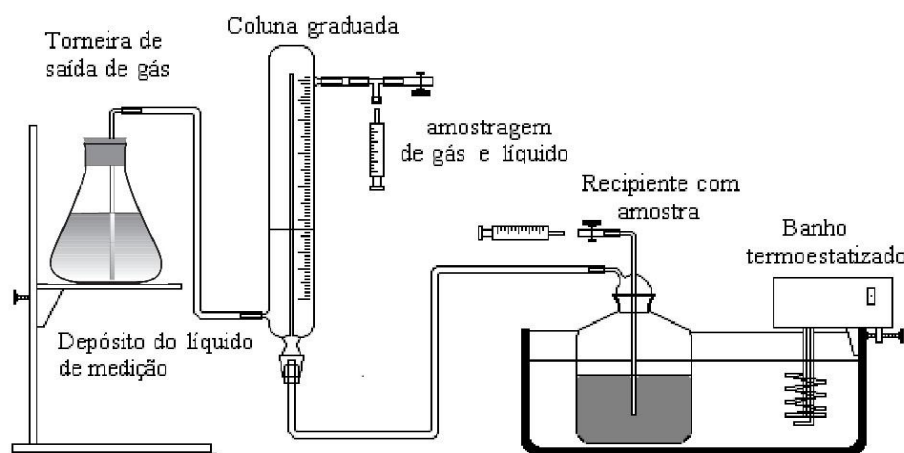


Fig. 5.2 - Esquema e fotografia do sistema experimental

Na Fig. 5.2 está representado o sistema laboratorial adoptado, que é composto com os seguintes elementos:

- Frascos de 1000 ml, onde se realiza a actividade biológica (Reactores)
- Banho termostático, para manter uma temperatura constante nos reactores.
- Torneiras para a amostragem de gás e líquido
- Sistema hidráulico para medir a produção de biogás.

Após o enchimento dos reactores com as diferentes misturas, previamente preparadas, deixou-se borbulhar uma corrente de azoto durante 5 minutos em cada reactor, para eliminação do oxigénio presente e criação duma atmosfera inerte no seu interior (condições anaeróbias). Logo de seguida os frascos foram selados e colocados nos banhos agitados, iniciando-se os testes de biodegradabilidade em descontínuo. Os reactores foram mantidos a uma temperatura de 35°C (condições mesofílicas), pelo banho termostático. A agitação dos reactores foi efectuada manualmente, de forma regular, sempre que se procedeu às leituras de gás.

Para este estudo, todos os ensaios foram efectuados em triplicado o que requereu a montagem de 12 sistemas em paralelo, três reactores para cada mistura. Na Fig. 5.3 é possível observar os vários elementos que compõem o sistema experimental utilizado, sendo visível as colunas graduadas, os reactores imersos no banho termostático e os vários depósitos de medição

5.3 Medições de volume e composição do biogás

O registo do volume de biogás produzido pelas várias misturas é feito regularmente, através de um método volumétrico manual. Este método consiste numa coluna graduada montada no topo do reactor e de um depósito do líquido de medição. A produção de biogás empurra o líquido de medição para o depósito, alterando os dois níveis. Aquando da leitura, o depósito que contém o líquido de medição é nivelado com o biogás presente nas colunas para ser efectuada a medição em condições isobáricas.

O líquido de medição é constituído por uma solução aquosa hipersalina composta de H_2O (79%), $NaCl$ (20%) e HCl (1%), para minimizar a dissolução dos gases.

A composição do biogás foi medida quando o volume de biogás acumulado ultrapassou cerca de 600ml, com o equipamento de medição GAS DATA LMSxi Multifunction Gas Analyser, registando-se os valores da concentração do metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), oxigénio (O_2), azoto (N_2), Sulfureto de Hidrogénio (H_2S) e monóxido de carbono (CO).

A medição da composição química do biogás era efectuada quando as colunas graduadas se encontravam perto do seu limite máximo. O facto de serem necessários pelo menos 600ml para efectuar uma medição fiável da composição química do biogás, provocou um desfasamento nesta medição entre os diferentes reactores, devido à diferente velocidade de produção de biogás entre estes.



Fig. 5.3 – Fotografia do sistema experimental

5.4 Caracterização dos substratos

Para a caracterização físico-química dos substratos utilizados nos ensaios de biodegradabilidade, foram efectuadas determinações analíticas antes e depois da biodegradação.

As determinações efectuadas antes da biodegradação têm como objectivo avaliar as características dos substratos, incidindo sobre os parâmetros que influenciam o desempenho ou o comportamento dos digestores anaeróbios, como por exemplo, o pH, a concentração ou a CQO.

As determinações após a biodegradação têm como objectivo avaliar uma série de parâmetros como por exemplo a quantidade de matéria orgânica não degradada, fornecendo informações acerca da eficiência do processo anaeróbio. São também importantes para conhecer o teor de elementos, nutrientes e poluentes, uma vez que após a digestão, o efluente deverá respeitar determinadas normas ambientais, com o digerido a ser integrado nos meios receptores disponíveis, consoante o contexto.

5.4.1 pH

A medição do pH foi efectuada directamente nas amostras, através de uma medição potenciométrica, usando um eléctrodo de vidro e um eléctrodo de referência, combinado com uma sonda, WTW pH 340. O medidor de pH foi calibrado com duas soluções de pH conhecido, de 4 e 7.

5.4.2 pRedox

O potencial de oxidação redução foi medido directamente nas amostras, através de métodos potenciométricos, com o aparelho WTW pH 340.

5.4.3 Sólidos Totais (S.T.) e Sólidos Voláteis (S.V.)

O teor em sólidos totais foi determinado usando 10ml das várias amostras, que foram submetidas a um período de secagem na estufa a 105°C, durante 24h, sendo posteriormente pesada e calculado o teor em sólidos totais.

Para a determinação dos sólidos voláteis, as amostras foram incineradas após o período na estufa, com um bico de Bunsen e introduzidas na mufla a 550°C durante meia hora. Após a pesagem foi calculado o teor em sólidos voláteis.

Ainda que estes métodos possuam algumas limitações, uma vez que podem haver perdas de compostos orgânicos na determinação dos sólidos totais, e de não ser possível distinguir os compostos orgânicos dos inorgânicos na determinação dos sólidos voláteis, estas determinações permitem uma avaliação grosseira da quantidade de matéria orgânica presente nas amostras.

5.4.4 Sólidos Suspensos Totais (S.S.T.) e Sólidos Suspensos Voláteis (S.S.V.)

Os sólidos suspensos foram determinados através da filtração de 3ml de amostra, num filtro com um poro de 2µm (GF/C Glass MicroFibre Disc 47mm Munktell), que foram depois introduzidos na estufa a 105°C durante cerca de 1h. Após a pesagem foram calculados os sólidos suspensos totais.

Os sólidos suspensos voláteis foram calculados através da introdução do filtrado na mufla a 550°C durante meia hora. Depois da pesagem foram calculados os sólidos suspensos totais.

5.4.5 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (COT) foi determinado nas instalações do LNEG, no pólo de Alfragide, no Laboratório de Geologias e Minas.

Foi utilizado o Analisador Elementar CHNS-932 para efectuar a leitura do Carbono e do Azoto (N). O Azoto foi medido por condutividade térmica e o Carbono (C) e o Hidrogénio (H) por absorção de infravermelhos.

Colocou-se a amostra (lamas de suinicultura previamente secas) na estufa a 40°C durante 24 horas, e posteriormente uma segunda vez na estufa a 100°C durante 2 horas. De seguida, e utilizando um micromoinho “Pulverisette 7” foram moídos durante 3 minutos a 500 rotações, e moídos uma segunda vez 3 minutos a 750 rotações. A percentagem de Carbono, Hidrogénio e Azoto Total é determinada nesta amostra, denominada “moído-total”. Colocou-se a amostra na mufla, onde é efectuada uma subida de temperatura por patamares, 100°C por hora, até 400°C, sendo este de 3 horas.

Para as farinhas animais, a amostra foi colocada num tabuleiro e dividida em quatro partes. As amostras foram secas na estufa a 40°C durante 24 horas, e colocadas uma segunda vez na estufa a 100°C durante 2 horas. Foram depois liofilizadas e colocadas pela terceira vez na estufa a 100°C durante 4 horas. As amostras foram moídas no micromoinho “Pulverisette 7” durante 3 minutos a 500 rotações, e moídas uma segunda vez durante 3 minutos a 750 rotações.

Colocou-se depois a amostra na mufla onde é efectuada uma subida de temperatura por patamares, 100°C por hora, até 400°C, sendo este de 3 horas.

5.4.6 Carência Química de Oxigénio Total (CQOT)

Para a determinação da CQO foi utilizado o método pelo dicromato de potássio. Este método consiste na oxidação da matéria orgânica e da inorgânica oxidável por um excesso de dicromato de potássio em meio ácido, à temperatura de ebulição, na presença de sulfato e prata (catalisador da reacção) e de sulfato de mercúrio (agente complexante dos cloretos). O excesso de dicromato é determinado por titulação com uma solução de sulfato de ferro (II) e de amónio de título conhecido.

Foram utilizadas diluições de 1/100 e 1/50, para as amostras antes e depois da biodegradação respectivamente, uma vez que este método só é válido para concentrações entre 50 e 800 mg/l.

5.4.7 Azoto Total (Kjeldahl) (N) e Amoniacal (NH_4^+)

O azoto total e amoniacal foi determinado pelo Laboratório de Análise Química, da Unidade de Produção e Consumo Sustentável, do LNEG.

Os métodos de análise para o Azoto Kjeldahl e Azoto Amoniacal foram: NP EN 25663: 1997 e NP 4319: 1995, respectivamente.

5.4.8 Sulfatos e Fósforo total

O azoto total e amoniacal foi determinado pelo Laboratório de Análise Química, da Unidade de Produção e Consumo Sustentável, do LNEG.

Para a determinação dos sulfatos totais (SO_4^{2-}) foram utilizados métodos de gravimetria, enquanto para a determinação do fósforo total (P) foi utilizado o método SMEWW 4500 PB e PD:2005

5.4.9 Sulfuretos totais (S^{2-}) e solúveis (SO_4^{2-})

O azoto total e amoniacal foi determinado pelo Laboratório de Análise Química, da Unidade de Produção e Consumo Sustentável, do LNEG.

Os sulfatos solúveis foram determinados através de cromatografia iónica, enquanto os sulfuretos totais foram determinados pelo método SMEWW 2540 E:2005.

5.4.10 Ácidos Gordos Voláteis (AGV)

Para a determinação da concentração de ácidos gordos voláteis (acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico) no final dos ensaios, foi utilizada a cromatografia em fase gasosa utilizando um cromatógrafo Hewlett Packard 5890 equipado com um detector de ionização de chama (FID), e um integrador Shimadzu modelo C-R5A.

A preparação das amostras para a cromatografia consistiu na sua centrifugação, a 10000 rpm, durante 10 minutos. Após a centrifugação o sobrenadante foi filtrado em filtros de $2\mu\text{m}$. De seguida foram feitas diluições com água millipore de 1/5, numa amostra total de 0,5ml. Esta amostra foi misturada com 0,5ml de ácido pivalico, perfazendo um total de 1ml.

Foram introduzidos no cromatógrafo 1 μl de amostra, da mistura mais concentrada para a mais diluída, para avaliar qual seria a ordem de introdução das misturas não diluídas. Após este procedimento foram introduzidas as amostras sem diluição e registados os valores.

6. Resultados e Análise de resultados

Após os ensaios de biodegradabilidade e das determinações analíticas aos substratos e às misturas antes e após a biodegradação, foi possível efectuar uma caracterização bastante completa de todos os processos assim como da potencial produção de biogás por parte dos mesmos.

6.1 Caracterização dos Substratos

Numa primeira aproximação é notório que o resíduo de suinicultura apresenta um baixo teor em sólidos (1.84%) relativamente ao que seria de esperar, que deveria estar entre 3 a 5%, como se pode observar na (

Tabela 3.6). Este facto pode estar relacionado com a recolha de uma amostra pouco representativa ou com o excesso de água de diluição utilizada para encaminhar os resíduos até aos tanques, na pecuária em questão.

Do ponto de vista teórico, considerando os valores que constam na Tabela 6.1 e tendo em consideração que o peso médio da população suínica num sistema de produção em ciclo fechado é cerca de 45 kg, a concentração teórica do efluente da suinicultura é, pode ser calculada de acordo com a equação 6.1.

$$C = \frac{550 \times 0,45 \times 13000}{180} = 17,86 \text{ gST / l} \quad (6.1)$$

Sendo 13000 o número de animais e 180 m³/dia o caudal de efluente da instalação.

Por conseguinte a amostragem efectuada revela valores coerentes com a estimativa baseada em dados teóricos sobre os resíduos da suinicultura e o caudal rejeitado, podendo-se concluir que existe um volume de água de lavagem muito elevado e acima do desejável. Normalmente pretendem-se valores mais elevados de 35 gST/l, para reduzir o tamanho do digestor e poder garantir o aquecimento do sistema até a temperatura desejada, utilizando um sistema de co-geração.

Tabela 6.1 – Quantidade de sólidos e nutrientes rejeitados por 100kg de Peso vivo de suínos

Parâmetro	g / 100 kg peso vivo / dia
Sólidos Totais (S.T.)	550
Sólidos Voláteis (S.V)	440
Azoto Total (Nt)	42
Fósforo Total (PO4)	14
Potássio (K ⁺)	28

Fonte: [23]

Os resultados da caracterização dos substratos estão resumidos na Tabela 6.2.

As farinhas apresentavam uma percentagem de matéria seca de 94,3%, tratando-se de um substrato desidratado previamente, tendo assim um tratamento bastante diferente dos resíduos de suinicultura.

Os sólidos voláteis dos resíduos de suinicultura apresentam um valor de 14.0 g.l⁻¹, correspondendo a 76% dos sólidos totais, enquanto as farinhas animais apresentam um valor de 73,5%. Estes valores são semelhantes entre si, e enquadram-se nos teores de matéria biodegradável adequados para a produção de biogás (70-80%).

Os valores da CQO para os resíduos de suinicultura são baixos, como seria de esperar devido à elevada diluição das amostras utilizadas, com um valor de 21,6 g.l⁻¹, que é significativamente inferior aos resíduos de suinicultura utilizados noutros estudo, onde rondam os 130 e 92 g.l⁻¹ [9,24].

O valor da CQO das farinhas animais é de 747g.l⁻¹ e foi calculado através dos valores obtidos para as misturas. Este valor é bastante mais elevado quando comparado com os resíduos de suinicultura,

contendo uma grande quantidade de matéria orgânica por unidade de massa. Reflecte também o elevado teor em sólidos, sendo uma consequência óbvia da sua natureza sólida.

A concentração de azoto total dos dois substratos é de 9,24% e 7,6% relativamente aos sólidos totais, para os resíduos de suinicultura e farinhas animais, respectivamente. Este valor está de acordo com aquilo que seria de esperar uma vez que os resíduos animais contêm normalmente concentrações elevadas de azoto [25].

O pH registado nos resíduos de suinicultura é ideal para a digestão anaeróbia, sendo que os valores óptimos para uma digestão anaeróbia sem inibições pela amónia (NO_3^-) ou sulfatos (SO_4^{2-}) estão entre 6.8 e 7.2. O Predox registado nos resíduos de suinicultura está entre os valores aceitáveis para a digestão anaeróbia.

A razão C:N presente nos resíduos suínos é de 10,1, que é um valor ligeiramente superior ao encontrado noutros estudos [9,23], mas que se encontra ainda assim dentro do intervalo previsto para este tipo de substratos (

Tabela 3.6). A razão C:N das farinhas animais revela-se um pouco menos adequada para a produção de biogás. O valor de 5,9 acaba por reflectir uma quantidade elevada de azoto (7,9%) na sua constituição. Assim, as razões C:N acabam por estar um pouco longe do ideal para a produção de biogás (20-30).

Em vários estudos de co-digestão, é comum encontrar a combinação de um substrato com uma razão C:N mais baixa, como por exemplo estrume de vaca ou porco, com substratos com razões superiores, que quando combinadas acabam por resultar em substratos com combinações perto das ideais. Esse facto não é verificado com os substratos utilizados, uma vez que a razão C:N das farinhas animais é inferior à razão dos resíduos de suinicultura.

As quantidades de sulfato (SO_4^{2-}) presente nos resíduos de suinicultura revelaram-se ligeiramente acima do limite aceitável para a produção de biogás. A presença de sulfato até 5g/l não afecta significativamente os processos de metanogénese [26], sendo o valor da amostra deste estudo de 5,9g/l.

De forma geral, os resíduos de suinicultura assim como as farinhas animais apresentam um bom equilíbrio entre azoto, fósforo e sulfatos.

Tabela 6.2 – Caracterização dos substratos

Parâmetros	RS	Farinha animal
pH	7,1	5,4
pRedox [mV]	-17	-
S.T. [g.l^{-1}]	18,4	943
S.V. [g.l^{-1}]	14,0	735
S.S.T. [g.l^{-1}]	14,1	-
S.S.V. [g.l^{-1}]	10,0	-
CQO [g.l^{-1}]	21,6	747
Azoto Total [g.l^{-1}]	1,7	76
Sulfatos Totais SO_4^{2-} [g.l^{-1}]	5,9	43
Fósforo Total [g.l^{-1}]	0,3	6,3
C [%]	34,7	46,6
H [%]	4,9	6,0
N [%]	3,4	7,9
C:N	10,1	5,9

6.2 Reactores

Para a biodegradação foram efectuados ensaios em triplicado com as misturas descritas em 5.1.1, Tabela 5.1. A cada reactor foi adicionado 700ml de mistura, ficando um volume livre de 300 ml. As quantidades de farinha animal por cada tipo de reactor e mistura estão referidos na Tabela 6.3

Tabela 6.3 – Quantidade de farinha presente nos reactores

Amostra	Reactor	Farinha [g]
R.S.	1-2-3	0
R.S. Farinha -25%	4-5-6	9.34
R.S. Farinha	7-8-9	12.46
R.S. Farinha +25%	10-11-12	15.60

Os reactores 1 a 3 funcionam como grupo de controlo para estudar a produção de biogás sem a adição das farinhas animais. Essa produção irá permitir calcular a produção de biogás associada às farinhas animais, subtraindo a produção destes reactores aos restantes.

Os reactores 7 a 9 contêm a concentração em farinha de referência (1,75%), e serão sujeitos a comparação com os valores de referência em termos de produção de biogás.

Os reactores 4 a 5 e 10 a 12, que contêm uma redução e um aumento de 25% de farinha animal, respectivamente, têm como função avaliar a influência das farinhas animais na produção e composição do biogás, permitindo comparar a eficiência da biodegradação, assim como averiguar a existência de algum fenómeno de inibição ou toxicidade decorrente da adição das farinhas animais.

As características dos reactores antes dos ensaios de biodegradação estão resumidas na Tabela 6.4.

As concentrações de Azoto Total registadas, em particular para os reactores que contêm farinhas animais, alertam para a importância da manutenção de um pH neutro, devido às inibições por amónia. Este parâmetro deverá ser cuidadosamente monitorizado para a digestão destes substratos.

É notório que os valores de ST, SV, SST, SSV e CQO aumentaram à medida que a percentagem de farinha animal aumenta, como seria expectável.

A adição de farinhas animais às lamas de suinicultura resultou também num aumento das quantidades de azoto, fósforo e sulfatos.

Uma vez que as farinhas animais revelaram uma razão C:N inferior à verificada nos resíduos de suinicultura, a adição destas baixou naturalmente a razão C:N da mistura dos dois substratos para valores entre 7.66 e 7.86. Como referido anteriormente, estes valores ficam um pouco abaixo daquilo que é considerando ideal para a produção de biogás (15,5-25).

Tabela 6.4 – Determinações analíticas dos diferentes reactores antes da biodegradação

	Reactor 1-2-3 RS	Reactor 4-5-6 RS Farinha -25%	Reactor 7-8-9 RS Farinha	Reactor 10-11-12 RS Farinha +25%
S.T. [g.l ⁻¹]	18,4	24,5	29,6	32,7
S.V. [g.l ⁻¹]	14,0	17,3	24,7	27,1
S.S.T. [[g.l ⁻¹]	14,1	18,4	23,8	29,0
S.S.V. [g.l ⁻¹]	10,0	14,9	17,0	22,5
CQO [g.l ⁻¹]	21,6	28,6	37,9	43,8
pH	7,1	7,3	7,17	7,12
pRedox	-17	-17	-9	-7
Azoto Total (Kjeldahl) [mg.l ⁻¹]	1700	2703	3030	3357
Sulfatos Totais (SO ₄ ²⁻) [mg.l ⁻¹]	590	1158	1343	1527
Fósforo Total	300	383	410	437
C [%]	34,72	39,4	41,29	42,09
H [%]	4,90	5,5	5,67	5,66
N [%]	3,45	5,15	5,27	5,36
C:N	10,06	7,66	7,84	7,86

6.3 Produção biogás

Os ensaios de biodegradabilidade decorreram normalmente sem quaisquer interrupções. Todos os reactores iniciaram a produção de biogás imediatamente, desde o primeiro dia, não tendo sido registado qualquer incidente do ponto de vista da toxicidade ou inibição destes, que seria revelado por quedas bruscas na produção de biogás.

Os ensaios de biodegradação duraram 60 dias, altura em que a produção era praticamente inexistente. A produção acumulada foi de 6,4, 10,2, 13,2, e 15,2 l.kg⁻¹, para as misturas “RS”, “RS farinha -25%”, “RS farinha” e “RS farinha +25%” respectivamente, Fig. 6.1. Assim, como seria de esperar, nas misturas que continham farinha animal, foram registados aumentos significativos de produção.

A adição de farinha animal aumentou a produção de biogás dos reactores em 61,4%, 113,6% e 140,1% para as misturas “R.S farinha -25%”, “R.S. Farinha” e “R.S. Farinha +25%”, respectivamente. Estes valores reflectem a forte influência na produção potencial de biogás por parte das farinhas animais, sobre as lamas provenientes da pecuária, que são diluídas.

Através da Fig. 6.1 é possível deduzir os tempos de retenção hidráulica (TRH) adequados para cada mistura. O facto de os ensaios terem durado 60 dias permitiu avaliar com alguma precisão o TRH sem o auxílio de uma extrapolação dos resultados da produção acumulada.

Tomando como tempo de retenção hidráulico (TRH) de referência a data em que a produção biogás dos diferentes reactores atingiu 90% da produção total, verifica-se que para os reactores que não continham farinha animal esse valor foi atingido cerca dos 29 dias. Para os reactores que continham farinha, o valor de 90% da produção total foi atingido aos 32 dias para a mistura “R.S. Farinha -25%” e 35 dias para as duas restantes misturas “R.S. Farinha” e “R.S. Farinha +25%”. O aumento do tempo de retenção deve-se à maior carga orgânica presente nos reactores, assim como à maior presença de gorduras que necessitam de um maior tempo para serem degradadas.

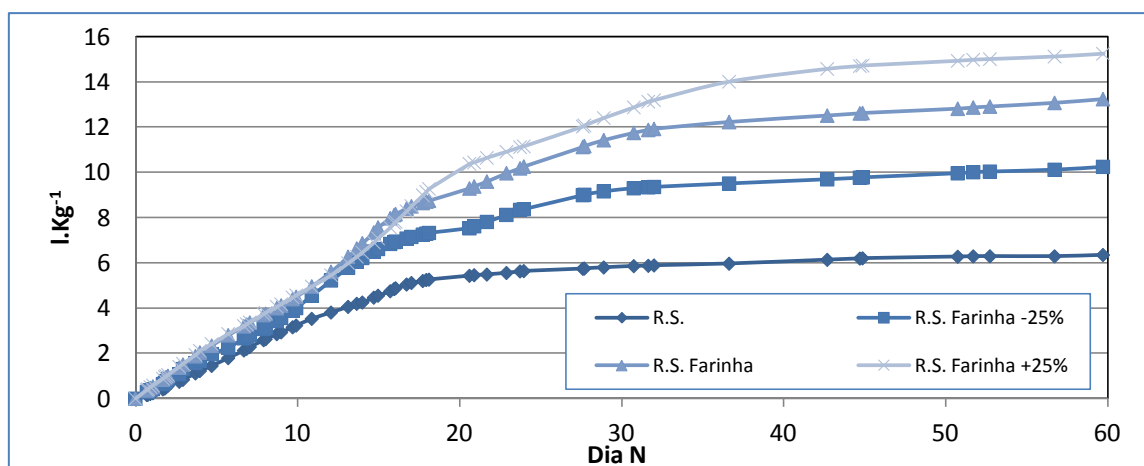
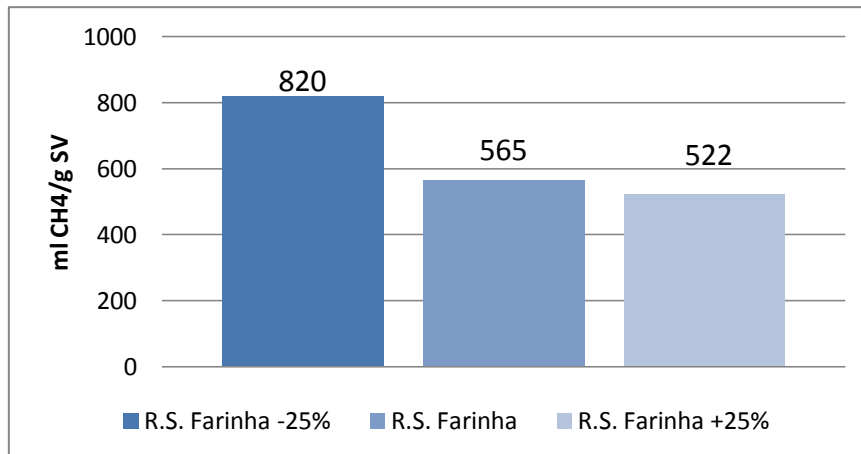


Fig. 6.1 – Produção de biogás para as diferentes misturas

A produção específica de CH₄/g SV para as farinhas animais, para os vários reactores (Fig. 6.2), revela uma maior produção para o reactor que contém a menor concentração e um decréscimo da produção à medida que a concentração destas aumenta. De qualquer forma, o valor médio para a produção destas é de 636ml-CH₄/g SV tendo em conta os vários reactores, e que está de acordo com outros valores encontrados na literatura, para a produção de biogás a partir de resíduos de aves [27].

Em termos de produção específica, Fig. 6.3, os digestores que continham apenas as lamas provenientes da suinicultura registaram uma produção de 305ml-CH₄/g SV, estando no intervalo que é esperado deste tipo de substrato (Tabela 3.6). A produção específica das misturas que continham farinha animal oscilou entre 407,3ml-CH₄/g SV para a mistura “R.S. Farinha -25%” e 446,2ml-CH₄/g SV para a mistura “R.S. Farinha”.


 Fig. 6.2 – Produção de CH₄/g SV para as farinhas animais, nas diferentes misturas

Analisando os valores da produção de metano por CQO adicionado, Fig. 6.4. é possível verificar que as tendências são as mesmas, com uma maior produção por parte dos reactores que continham as farinhas, com ligeiras variações entre estas.

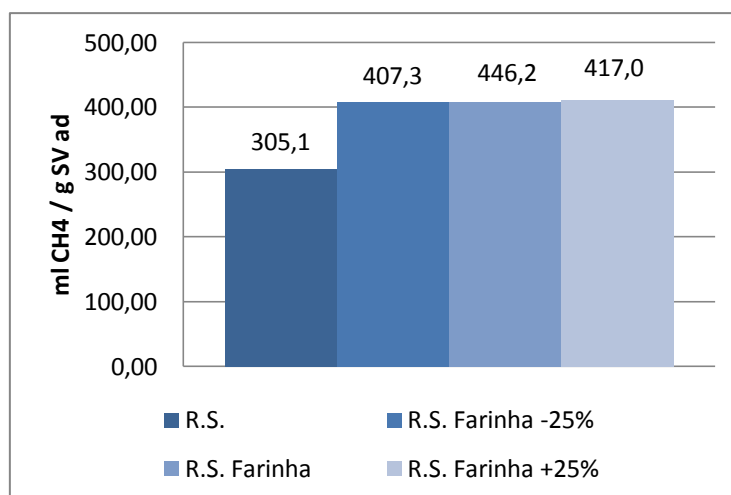


Fig. 6.3 – Produção específica de CH₄ /g SV para as diferentes misturas

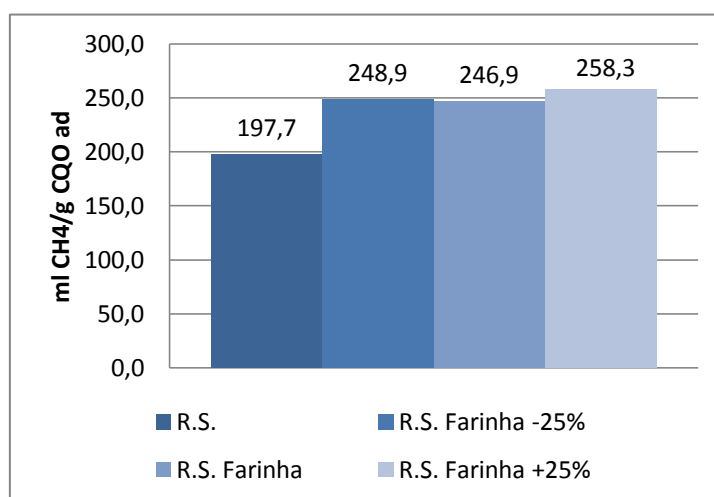


Fig. 6.4 – Produção específica de CH₄ por gramas de CQO adicionado

6.4 Análise do resíduo digerido

Após a digestão anaeróbia foram efectuadas determinações analíticas ao digerido resultante dos digestores, resumidas na

Tabela 6.5. Através destas determinações é possível avaliar a eficiência da biodegradação, através da remoção de sólidos voláteis ou da CQO.

Na Tabela 6.5 estão resumidas as determinações analíticas efectuadas após os ensaios de biodegradação. A concentração de ácidos gordos voláteis (AGV) presente em todos os reactores revelou-se muito baixa. Uma razão para este facto poderá estar na conversão quase total em metano, motivada pela longa duração dos ensaios de biodegradabilidade (60 dias).

Tabela 6.5 – Determinações analíticas dos reactores após biodegradação

	Reactor 1-2-3	Reactor 4-5-6	Reactor 7-8-9	Reactor 10-11-12
	RS	RS+F75%	RS+F100%	RS+F125%
S.T. [g.l ⁻¹]	12,8	15,4	21,3	23,4
S.V. [g.l ⁻¹]	6,45	7,4	8,3	10,7
S.S.T. [[g.l ⁻¹]	8,79	10,15	13,55	16,1
S.S.V. [g.l ⁻¹]	5,66	6,66	10,25	12
CQO [g.l ⁻¹]	8,6	12,5	17,9	20,8
pH	7,96	8,09	7,99	8,06
pRedox	-56,3	-64,7	-58,7	-62,7
Sulfuretos totais (S ²⁻) mg.l ⁻¹	23	24	36	87
Sulfatos solúveis (SO ₄ ²⁻) mg.l ⁻¹	190	10	10	21
Azoto amoniacal (NH ⁴⁺) mg.l ⁻¹	1700	2400	2500	2800
Azoto Kjeldahl (N) mg.l ⁻¹	1600	2499	2400	2800
Azoto amoniacal (N) mg.l ⁻¹	1322	1867	1944	2178
Relação Azoto Amoniacal/azoto Total	82,6	74,7	81,0	77,8
Ácidos gordos voláteis				
Acetato [mg.l ⁻¹]	70,1	73	161,4	91,6
Propionato [mg.l ⁻¹]	2,2	-	61,8	4
Iso-Butirato [mg.l ⁻¹]	-	-	-	-
Butirato [mg.l ⁻¹]	-	-	-	139,9

Outro parâmetro relevante para avaliar o desempenho do processo é a percentagem de metanização, que consiste em calcular a fracção de matéria orgânica degradada que foi convertida em metano (equação 6.4).

$$\% \text{Eficiência} = \frac{SV_{af} - SV_{ef}}{SV_{af}} \times 100 \quad (6.2)$$

$$\% \text{Eficiência} = \frac{CQO_{af} - CQO_{ef}}{CQO_{af}} \times 100 \quad (6.3)$$

$$\% \text{Metanização} = \frac{CQO_{CH_4}}{CQO_{af}} \times 100 \quad (6.4)$$

Os resultados obtidos indicam que ocorreu uma remoção de matéria orgânica entre 53,9 e 60%, em termos de SV, e entre 52,4 e 60% em termos de CQO para todas as misturas, Tabela 6.6. É importante referir que a adição de farinha aumenta o rendimento de remoção dos SV, e diminui o rendimento em termos de CQO. Este facto pode estar relacionado com a estrutura molecular dos compostos contidos nos dois substratos. Não sendo no entanto de excluir a existência de algum erro nas determinações analíticas.

Em termos de hidrólise a remoção de SSV indica rendimentos variáveis entre 39,5 e 55,4 %. Esta variação não pode ser atribuída a factores específicos, mas pode-se relacionar com algum erro de amostragem. A sedimentação de material grosseiro processa-se muito rapidamente, sendo difícil obter análises totalmente fiáveis.

Em qualquer caso pode-se concluir que a remoção de matéria orgânica oscilou entre valores típicos para este tipo de substrato (50 – 60%). A hidrólise foi mais moderada (39,7 – 55,4 %), sendo também este um resultado corrente, pois esta constitui geralmente a etapa limitante da digestão anaeróbia, em determinados substratos ricos em material de maior dimensão.

A percentagem de metanização para os reactores sem farinhas animais foi de 54,8%, valor mais baixo que os restantes reactores que continham farinha, que registaram uma percentagem de metanização entre 68,4 e 71,6%. Esta percentagem representou a matéria orgânica que foi utilizada para a produção de biogás, encontrando-se a parte restante encontra-se como material celular.

Tabela 6.6 – Análise dos ensaios de biodegradabilidade

Parâmetros	Reactores			
	1-2-3	4-5-6	7-8-9	10-11-12
S.T. [%]	30,5	37,7	28,0	28,4
S.V. [%]	53,9	57,6	63,9	61,0
S.S.T. [%]	37,7	44,8	43,1	44,5
S.S.V. [%]	43,6	55,4	39,7	46,5
CQO [%]	60,0	56,3	52,7	52,4
Metanização [%]	54,8	68,9	68,4	71,6
Azoto Total (Kjeldahl) [%]	5,9	7,6	20,8	16,6

Relativamente aos nutrientes, a redução total de azoto após a biodegradação é insignificante, pois a digestão anaeróbia converte o azoto orgânico em azoto amoniacal. O resultado neste caso foi de cerca de 5,9%, 7,6%, 20,8% e 16,6% para as misturas “R.S”, “R.S. Farinha -25%”, “R.S. Farinha” e “R.S. Farinha +25%” respectivamente, de azoto orgânico convertido em azoto amoniacal. Desta forma, é possível concluir que a digestão anaeróbia degradou uma parte moderada das proteínas contidas no efluente da suinicultura e mais consistente nos resíduos das aves. O azoto amoniacal é facilmente retido pelo complexo de adsorção do solo e, por isso, não fica sujeito às perdas por lixiviação. Por este motivo, e pela notória redução da carga orgânica durante a digestão, podemos concluir que o digerido apresenta melhores condições para ser integrado nos solos, relativamente ao efluente antes da digestão.

6.5 Composição biogás

Através das medições efectuadas com o equipamento portátil de medição da composição do gás, assim como o registo das quantidades de biogás extraído nessas mesmas medições, foi possível calcular o valor médio da concentração em metano, efectuando médias ponderadas entre a concentração em metano e a quantidade de biogás medido. Num regime de produção estável, a percentagem de metano medido foi de 78% para os reactores sem farinha animal, e cerca de 80% para os digestores que continham farinhas animais.

A Fig. 6.5 apresenta a composição de metano das três misturas, sendo uma média dos três reactores utilizados para cada uma delas. Como é possível observar, a concentração de CH₄ atinge valores próximos dos 70% para todos os reactores ainda antes dos 10 dias de digestão anaeróbia, mantendo-se entre 70 a 80% para todos os reactores até ao fim dos ensaios. Os reactores apresentam assim concentrações elevadas de CH₄ e bastante satisfatórias do ponto de vista energético.

A percentagem de CO₂ para todos os reactores teve um comportamento estável, e rondou sempre valores perto dos 20%.

Existe uma redução da concentração de CH_4 nos dois reactores com uma maior concentração de farinha animal, mas que não parece ser significativa para serem tiradas conclusões acerca da relação entre as farinhas animais e a concentração de metano. Não existe uma distinção notória entre os diversos reactores, o que nos permite concluir que a concentração de farinhas animais não desempenha um papel determinante neste aspecto em particular.

No que diz respeito à concentração de sulfureto de hidrogénio (H_2S), todos os reactores revelaram quantidades elevadas na sua composição ao longo dos ensaios de biodegradabilidade, com valores máximos próximos dos 2000 ppm e valores mínimos de 700 ppm, Fig. 6.6. É possível estabelecer uma correlação positiva relativamente à produção de H_2S com a presença de farinhas animais, uma vez que os reactores que continham farinhas animais apresentaram valores mais elevados de H_2S . Este facto está de acordo com o maior teor em sulfatos das farinhas animais, que são ricas em proteínas. Após 30 dias do início dos ensaios, os valores da concentração de H_2S baixaram em todos os reactores para cerca de 700 ppm, resultado não só da constante extracção deste, devido às medições, mas também devido à diminuição de matéria orgânica e sulfatos para degradar. Os reactores R.S. registaram uma concentração mais elevada de H_2S relativamente aos restantes na última medição, não sendo esse facto relevante, na medida em que estes reactores produziram sempre quantidades menores deste gás.

Estes valores para a concentração de H_2S , em todos os reactores, com particular ênfase para aqueles que trabalharam em co-digestão, tornam evidente a necessidade de proceder a uma purificação do biogás. A operação que se revela mais necessária é a remoção de H_2S , elemento bastante prejudicial para a utilização do biogás para a produção de energia, devido ao seu elevado poder corrosivo.

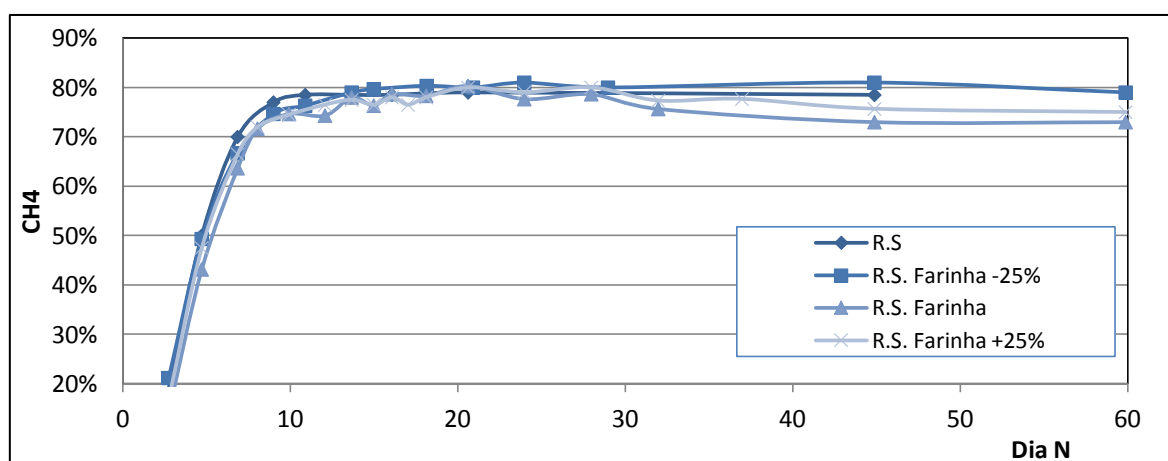


Fig. 6.5 – Concentração de CH_4 do biogás durante o ensaio de biodegradação

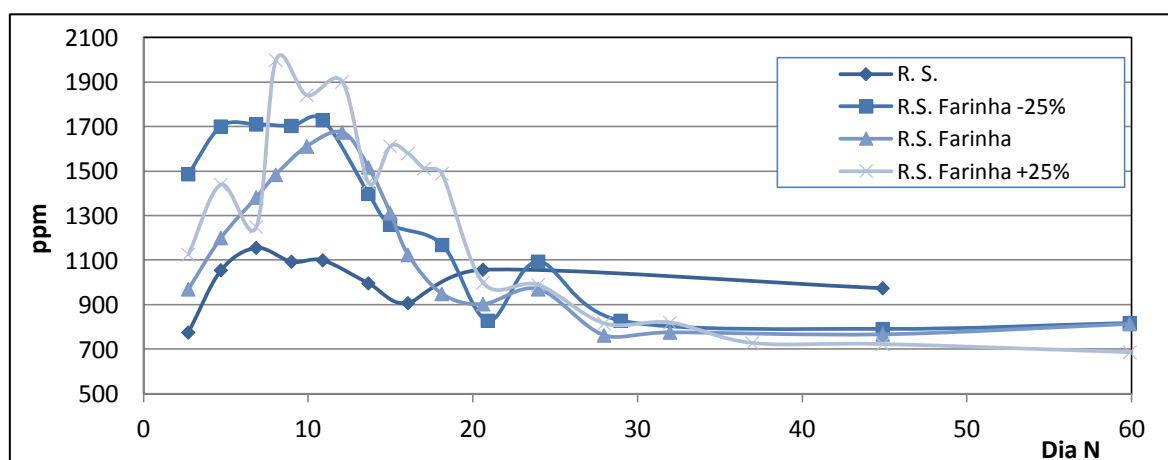


Fig. 6.6 – Concentração de H_2S do biogás durante o ensaio de biodegradação

7. Estudo caso

Este capítulo pretende extrapolar os dados obtidos experimentalmente, para uma situação real, onde serão considerados os valores de produção de biogás, assim como os caudais da pecuária de onde os substratos foram recolhidos. A empresa interessada em instalar o sistema de biogás, contactou previamente uma empresa que comercializa estes sistemas, e esta forneceu dados de referência sobre os substratos que iriam ser utilizados.

Serão comparados os dados obtidos experimentalmente com os dados de referência, assim como feita uma análise das várias vertentes que permitem verificar a viabilidade do investimento da instalação de biogás.

Para esta análise será considerado a utilização da mistura “R.S. Farinha” nos digestores anaeróbios da instalação de biogás.

7.1 Valores de referência

Como referido anteriormente, foi requisitado um estudo a uma empresa alemã que apresentou determinadas garantias para a produção de biogás, desde que fossem asseguradas algumas características nos substratos utilizados. A produção de biogás assim como as características definidas para a alimentação, estão descritas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Garantias de desempenho e características dos substratos

	Substrato	Sólidos Totais	Sólidos Totais	Sólidos Voláteis	Sólidos Voláteis	Biogás	Biogás	Metano
Substrato	ton / dia	ton / dia	[%]	ton / dia	[%]	Nm ³ /kg SV	m ³ /dia	[%]
Resíduos Suinicultura	180	8,1	4,5	6,5	81	0,50	3281	62
Farinha Animal ⁵	3,2	3,08	93,8	2,52	82	0,58	1465	68
Total	183,2	11,18	-	7,7	-	-	4745	64

A partir da produção de biogás referida, é garantida uma produção de energia eléctrica de 12147 kWh, considerando uma eficiência do conjunto motor-gerador de 40%.

7.2 Comparação entre substratos de referência e utilizados no estudo

Existem diferenças significativas entre os substratos indicados e os substratos utilizados neste estudo. Os resíduos de suinicultura utilizados apresentam um teor em sólidos totais bastante inferior, 1,84%, quando comparado com o teor em sólidos dos resíduos de suinicultura de referência, de 4,5%. Este valor representa uma redução de 8,1 para 3,3 toneladas por dia de sólidos totais, ou seja uma redução de 59%. Os sólidos voláteis de referência, 36,5g.l⁻¹, são também bastante superiores aos valores deste estudo, 14,0g.l⁻¹.

A farinha animal utilizada neste estudo revelou características muito semelhantes às farinhas de referência. A farinha animal dos valores de referência apresenta praticamente o mesmo valor para o teor em sólidos em relação à farinha utilizada neste estudo, 93,8% e 94,0%, respectivamente. Da mesma forma os sólidos voláteis relativamente aos sólidos totais também apresentam valores semelhantes, 82 e 78% para o valor de referência e o valor experimental respectivamente.

⁵ A farinha animal do estudo de referência está classificada na categoria 3 dos subprodutos animais.

Utilizando o caudal de efluente da pecuária em questão, assim como a quantidade de farinha animal, referidos na Tabela 7.1, 180 m³/dia e 3,2 toneladas/ dia, obtemos os valores da produção de biogás diária para os dados obtidos experimentalmente. Na Tabela 7.2 é feita uma comparação entre os valores experimentais e de referência, discriminados pelo tipo de substrato.

A produção diária calculada a partir dos dados experimentais é cerca de 2305 m³ menor. A explicação para este facto reside na fraca produção dos resíduos de suinicultura cujo valor é 65,2% inferior. Como já foi discutido anteriormente, a elevada diluição das amostras compromete a sua produção de biogás. No que diz respeito às farinhas animais, o valor obtido neste trabalho é apenas 11,4% inferior, cerca de 200 m³ de diferença. Esta diferença não é de todo significativa, sobretudo se tivermos em conta o conteúdo superior em metano.

Tabela 7.2 – Comparação da produção diária para os valores de referência e experimentais

Substrato	Biogás [m3]	Metano [%]
Valores de referência		
Resíduos Suinicultura	3281	62
Farinha animal	1465	68
Total	4746	64
Valores experimentais		
Lamas de porco	1143	78
Farinhas animais	1296	78
Total	2439	78

Na Fig. 7.1, podemos observar também a contribuição de cada substrato, assim como a comparação entre os valores de referência e experimentais. É notório que a produção de biogás dos resíduos de suinicultura é muito baixa quando comparada com o valor de referência. Neste caso, a farinha animal é responsável por mais de metade da produção.

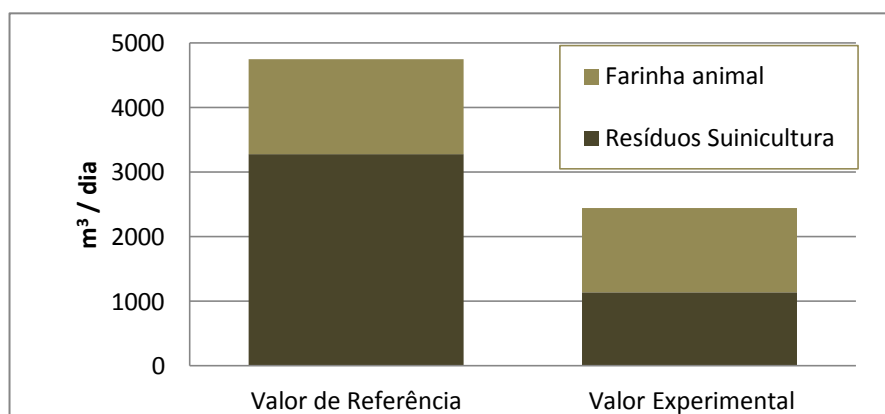


Fig. 7.1 – Produção diária de biogás para os valores de referência e experimentais

Uma vez que neste estudo foi definida uma mistura “R.S. Farinha”, com a mesma relação entre resíduos de suinicultura e farinha animal, é interessante estabelecer uma comparação entre as características desta, nomeadamente entre os sólidos totais e voláteis, uma vez que são estes os dados disponíveis para comparação por parte dos valores de referência,

Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Comparação entre o substrato de referência e a mistura R.S Farinha

Substrato	S.T. [T/d]	S. V. [T /d]	Biogás [m ³ /dia]	Metano [%]
Mistura de referência	11,18	7,7	4745	64
R.S. Farinha	6,33	4,87	2439	78

7.3 Produção Energética

Considerando a produção ocorrida nos digestores que continham a mistura “R.S. Farinha”, é possível calcular a quantidade de energia produzida pela biodegradação.

Considerando um valor de 25MJ/m³ para o biogás produzido, a energia obtida por dia é de 61025 MJ, ou 16951kWh.

Assumindo uma eficiência para a produção de energia eléctrica de 35%⁶ e energia térmica de 50%, totalizando uma eficiência total de 85%, os valores para a produção de electricidade e calor são: 5933kWh e 8476kWh, respectivamente (Tabela 7.4).

Tabela 7.4 – Valores da electricidade e calor produzidos por dia

Produção de Energia	Eficiência	Energia [kWh]
Electricidade	35%	5920,8
Térmica	50%	8458,3
Total	85%	14379,2

Através da energia produzida diariamente, é possível calcular a potência do equipamento de co-geração, que para este caso é de 246,7kW. Será assumido para a instalação, uma potência nominal do sistema de co-geração de 300kW. O período de funcionamento de um sistema de co-geração é de 7500 a 8000 horas por ano [27], porém a produção de biogás será à partida estável e diária. Terá de existir uma infra-estrutura de armazenagem, como por exemplo um gasómetro, para lidar com este tipo de problemas. Desta forma, a produção energética anual será calculada com base na energia total contida no biogás produzido.

7.4 Aspectos Técnicos

É necessário definir alguns parâmetros gerais da instalação de biogás. Em primeiro lugar, e através de um cálculo relativamente simples, é possível determinar o volume do digestor anaeróbio, volume esse que pode ser distribuído por um ou dois digestores.

Assim, o volume necessário para um digestor é dado pela equação (7.1):

$$Volume_{digestor}[m^3] = Substrato[m^3 / dia] \times TRH_{medio}[dias] \quad (7.1)$$

Tendo em conta que a quantidade de substrato diário é de 183m³, e que o tempo de retenção deduzido nos ensaios experimentais é de 35 dias, calculou-se um volume para o digestor de 6405m³.

É necessário também calcular a carga orgânica a que o digestor é sujeito, através da carga orgânica adicionada diariamente, em kg/SV por dia, a dividir pelo volume do digestor. Desta forma, podemos verificar que a carga orgânica é de 0,76 kg SV/d/m³.

⁶ Valor adoptado após a consulta de fichas técnicas de equipamento de co-geração, para potências entre 300 e 350kW

Para um sistema de biogás ser viável, existem determinados parâmetros que devem ser cumpridos. Um dos aspectos abordados nesta secção é o aquecimento do digestor anaeróbio. O sistema que se pretende construir tem como base o regime de temperatura mesofílico, que como referido em capítulos anteriores, tem uma temperatura óptima de funcionamento de 35°C. Para a manutenção desta temperatura, nas instalações com sistemas de co-geração, o calor produzido pela combustão do biogás produzido ou uma parte deste, é utilizado para o aquecimento do digestor. Esta é a forma mais prática, económica e ambientalmente favorável de o fazer. Em casos excepcionais, em que a temperatura exterior possa ser anormalmente baixa, poderá ser utilizada uma fonte externa de calor para manter a temperatura do digestor. Se o biogás produzido não for suficiente para a manutenção da temperatura óptima de funcionamento, estamos perante uma situação delicada para a viabilidade técnica e económica da instalação.

Para os cálculos da manutenção da temperatura no digestor, é necessário ter em conta o seu volume total, assim como a energia perdida por este. Considerou-se uma perda de 2°C por dia no digestor [28], representando a energia térmica máxima que o digestor irá perder, pelas paredes do mesmo e pela própria alimentação. A energia que é necessária para manter a temperatura desejada no digestor, é o equivalente a aquecer o seu volume total em 2°C.

Utilizando a equação 7.2, onde Q representa a energia, “m” a massa, “cp” o calor específico e “ΔT” a variação de temperatura, obtêm-se a energia perdida por dia pelo digestor.

$$Q = mcp\Delta T \quad (7.2)$$

Considerando 6405 toneladas para a massa, que é o volume do digestor, o cp da água (4,186 kJ/kg) e uma variação de 2°C, a energia perdida por dia é de 53622MJ ou 14895 kWh.

Como é visível através da Tabela 7.4, a energia térmica proveniente do sistema de co-geração (8475,5 kWh) não é suficiente para o aquecimento e manutenção dos 35°C no digestor.

Em termos de tratamento do biogás, para a produção de energia eléctrica e térmica no sistema de co-geração, terá de ser removido o sulfureto de hidrogénio, assim como a humidade e eventuais partículas presentes no biogás.

7.5 Análise económica

Antes da decisão de construir uma instalação de biogás, é necessário fazer uma análise económica cuidadosa. A análise económica é constituída pelos custos de capital, os custos de operação e as fontes de rendimento proporcionadas pelo investimento nos anos subsequentes. Os custos de capital estão dependentes de factores como o tipo e a dimensão da instalação, a localização e a composição dos substratos utilizados. Assim, é difícil fornecer custos precisos sem as especificações técnicas da instalação.

Os custos de operação incluem custos associados com o pessoal técnico, seguros, transportes, licenças, monitorização e outro tipo de manutenções.

As fontes de rendimento para este tipo de instalação são: as vendas de electricidade, de calor, e do digerido.

Foram consideradas as condições indicadas na

Tabela 7.5, para os custos associados à instalação. Estes custos são baseados na literatura, mas serão sempre uma estimativa, com um grau de incerteza associado. Para um estudo detalhado dos custos teriam de ser conhecidos todos os aspectos técnicos relativos à instalação, que neste caso não estão disponíveis. No custo capital assumido estão já incluídas as taxas de juro e todas as despesas relacionadas com o investimento inicial. Para o cálculo dos custos anuais, assumiu-se um tempo de vida da instalação de 20 anos.

Tabela 7.5 – Custos associados à construção e manutenção do sistema de biogás

Parâmetro	Pressupostos	Custo [€]
Custo capital [18]	74€/ton. Resíduos tratados anualmente	5.2M
Custo de Operação (anual)	5% do custo capital	258.500
Custo do sistema co-geração [27]	740 €/kWe	222.000 ⁷
Custos de operação do sistema de co-geração (anual) [18]	0,01€/kWh	21.600

Através dos pressupostos assumidos, obtêm-se custos elevadíssimos para o custo capital da instalação. Uma vez que o cálculo é feito em função das toneladas tratadas anualmente, o caudal elevado de resíduos produzidos pela pecuária (183 m³/dia) ainda que pouco concentrados, resulta num custo desproporcionado para o tipo de instalação em questão. Este custo traduz a necessidade de construção de um digestor com uma dimensão considerável (6400 m³). Para além disso, o facto do sistema de co-geração não produzir energia suficiente para manter a temperatura no digestor, poderia requerer a necessidade de uma fonte externa de energia, que elevaria ainda mais os custos.

Para os rendimentos, Tabela 7.6, o preço considerado para a venda de electricidade foi de 117€/MWh, com base na legislação nacional⁸. Este preço de venda para a energia produzida será mantido durante 15 anos. A venda de calor nesta instalação não seria muito realista, pelo menos nestes moldes. Por um lado, não existiria calor disponível para o fazer, devido ao consumo da totalidade do calor para aquecer o digestor, e por outro lado, não existiriam clientes nas imediações da instalação para além da própria pecuária.

A venda do digerido como fertilizante poderá representar alguma fonte de receita adicional, seja no seu estado natural ou após a separação da fracção sólida e líquida. Analisando a fracção sólida do digerido, e considerando que após a passagem do crivo este teria uma humidade de 10%, a instalação produziria um total de 4,2 toneladas por dia, que poderia ser vendido a 10 euros por tonelada.

Tabela 7.6 – Rendimentos anuais da instalação

	Preço	Receita [€]
Electricidade	117€/MWh	252.850
Digerido	10€/ton	15.330

Tabela 7.7 – Custo de produção de electricidade e calor

	Custo Produção
Electricidade	249,2€/MWh
Calor	183,65€/MWh

Tendo em conta os custos associados à instalação e a energia produzida por esta, é possível calcular o custo associado à energia produzida. Assim, obtêm-se um custo de 249,2€/MWh para a produção de

⁷ Considerou-se uma potência instalada de 300kW

⁸ Decreto-Lei n.º 225/2007, de 31 de Maio, com Declaração. de Rectificação n.º 71/2007 de 24 de Julho, Portaria n.º 1057/2010 de 15 de Outubro, Decreto-Lei n.º 132-A/2010 21 de Dezembro, Decreto-Lei n.º 5/2011 de 10 de Janeiro e Portaria n.º 250/2011 de 24 de Junho

electricidade, Tabela 7.7, o que representa um custo insustentável, na medida em que o preço de venda da electricidade é de 117€/MWh.

O custo anual da instalação, somando a amortização do custo de capital durante 20 anos e os custos de operação, é de 538.634€. Valor significativamente superior ao valor proporcionado pelos rendimentos considerados, que têm o valor de 268.179€. Desta forma podemos concluir a inviabilidade económica do sistema, pois não representa um investimento benéfico e atractivo do ponto de vista financeiro.

7.6 Análise Ambiental

Para além do tratamento do efluente da pecuária, que irá reduzir em grande parte os odores emitidos pela instalação e reduzir a carga orgânica, existem benefícios ambientais que decorrem da produção de energia a partir do biogás.

Para o cálculo das emissões de CO₂ produzidas pela instalação, é necessário ter em conta o efeito estufa do metano, que é cerca de 21 vezes superior ao CO₂. Para os cálculos da emissão de CO₂ considerou-se uma percentagem de metano no biogás produzido de 78% e que o restante volume seria constituído por CO₂ para efeitos de simplificação dos cálculos. Não foi também considerada a quantidade de metano que se poderá libertar antes ou depois da digestão anaeróbia. Desta forma, da combustão do biogás resulta a emissão de 809 gramas de CO₂ por kWh produzido, valor significativo quando comparado com as emissões equivalentes nacionais que são de 339 gramas de CO₂ por kWh [29]. Contudo, é necessário contabilizar a quantidade de CO₂ equivalente que não foi emitido através da combustão de CH₄, e assim subtrair à equação, os 24799 kg de CO₂ relativos ao CH₄. Desta forma, a quantidade de CO₂ efectivamente emitida resulta negativa, com um valor de -3380 g/kWh, Tabela 7.8.

Com base neste valor, é evitada uma emissão anual de CO₂ para a atmosfera de 7303 ton.

Tabela 7.8 – Dados para o cálculo das emissões de CO₂ da instalação de biogás⁹

Biogás produzido [m ³]	2.439
CH ₄ produzido [m ³]	1.902
CH ₄ [kg]	1.359
CO ₂ eq [kg]	28.536
CO ₂ combustão [kg]	3.736
CO ₂ presente no gás	1,05
CO ₂ eq não emitido [kg CO ₂ eq]	24.799
CO ₂ /kWh (combustão) [kg/kWh]	0,809
CO ₂ /kWh (real) [kg/kWh]	-3,38

É possível concluir que a instalação contribuiria para a redução de emissão de gases com efeito estufa, o que seria uma mais-valia do ponto de vista ambiental.

7.7 Sugestão para a viabilização do projecto

Através da análise técnica e económica, é notório que uma instalação com este tipo de substratos, ou pelo menos da forma como estes se apresentam, não é viável. A instalação falha em aspectos importantes, como a capacidade para manter a temperatura no digestor, e representa um projecto completamente desfavorável do ponto de vista económico.

Neste capítulo o objectivo é traçar cenários alternativos, onde são intervencionados determinados aspectos do processo para alcançar uma viabilização do projecto.

Um dos aspectos mencionados anteriormente é a elevada diluição da amostra (capítulo 6.1). A elevada diluição da amostra poderá ser uma das formas encontradas pela pecuária para a minimização dos

⁹ Valores de emissões diários

impactos dos resíduos, já que o método utilizado por esta assenta apenas numa crivagem do efluente e na utilização de lagoas de decantação. Tal diluição não se revela compatível com um sistema de produção de biogás, como já foi analisado anteriormente. O sistema de biogás irá proporcionar uma forma de tratamento dos resíduos, não só a nível da carga orgânica, mas também ao nível dos odores, um dos problemas actuais da instalação, de modo que a diluição praticada actualmente não será necessária após a implementação do sistema de digestão anaeróbia.

O elevado caudal, combinado com a fraca produção por parte das lamas de suinicultura, originam vários problemas, como por exemplo a incapacidade do sistema produzir calor suficiente para manter a temperatura no digestor, assim como uma situação económica desfavorável, devido aos elevados custos que a construção de um sistema destas dimensões implica.

O teor em sólidos pode ser aumentado, neste caso em particular, através de um controlo rigoroso da água utilizada para o encaminhamento do efluente para os tanques, assim como da água para lavagem dos animais, por parte da pecuária. Considerou-se nesta análise a utilização de um teor em sólidos de 4,5%¹⁰, que não representaria um pressuposto demasiado optimista, bastando para isso a utilização de quantidades reduzidas de água e, eventualmente, a adopção de métodos mecânicos para a remoção dos resíduos.

Com base na quantidade de sólidos presentes na amostra analisada no laboratório, e assumindo que esta quantidade de sólidos se mantém constante com a redução de caudal proveniente da pecuária, foi calculado o caudal resultante para um teor em sólidos de 4,5%. O aumento da concentração para 4,5% influencia o volume de caudal rejeitado pela pecuária, que passa assim a ser de 73,6m³.

A redução do caudal das lamas de suinicultura causa alterações em vários parâmetros, para além do aumento da concentração destas. A quantidade de farinhas animais utilizada, de 3,2 toneladas por dia, encontrava-se dimensionada para um caudal de 180m³, representando 1,77% da massa total que entra no digestor. Com a redução de caudal, esta percentagem passa para 4%, pelo que seria imperativo realizar novos testes de biodegradabilidade para verificar a produção de biogás assim como a ocorrência de inibição ou toxicidade. As conclusões obtidas a partir do procedimento experimental não são favoráveis ao aumento da concentração de farinhas animais. Ainda assim, a quantidade de farinhas animais será mantida neste cenário.

Com o aumento do teor em sólidos do caudal proveniente da pecuária, a concentração da mistura dos dois substratos aumenta Fig. 7.2. A percentagem de sólidos na mistura é de 8,24% e a carga orgânica de 1,81 kg SV/m³/dia, para o caudal modificado. Estes parâmetros estão dentro daquilo que se considera aceitável para a inexistência de problemas ao nível da carga orgânica (3.3.2.2) e de agitação (3.3.2.5).

Comparando o sistema com o caudal modificado e com o caudal actual (Tabela 7.9), o volume do digestor é radicalmente reduzido de 6400 m³ para 2688 m³, tornando o sistema mais compacto. A carga orgânica passa de 0,76 para 1,81 kg/SV/dia. Verifica-se também uma redução significativa na quantidade de energia necessária para aquecer o digestor, melhorando assim a performance do sistema, abrindo também a possibilidade da utilização do calor produzido para outros fins. A produção de biogás da instalação será à partida igual, se não houver qualquer anomalia no processo de digestão anaeróbia causada pela maior percentagem de farinhas animais. A Tabela 7.9 compara os parâmetros da instalação antes e depois da modificação de caudal.

¹⁰ Um teor em sólidos igual ao considerado no estudo de referência.

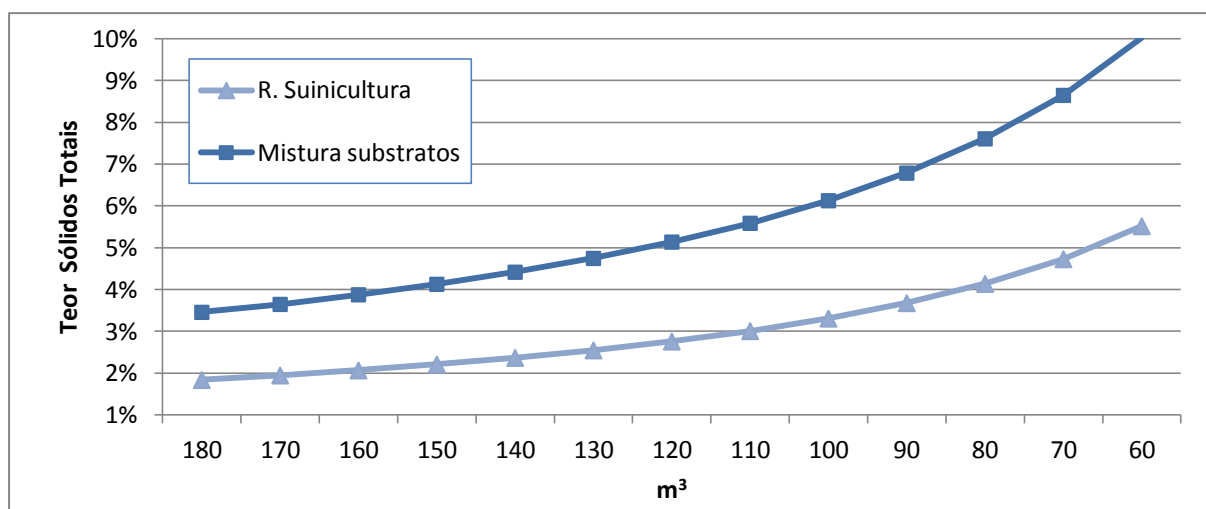


Fig. 7.2 – Relação entre o caudal proveniente da pecuária e o conteúdo em sólidos dos resíduos de suinicultura e do afluente para o digestor

Tabela 7.9 – Comparação dos parâmetros entre o caudal actual e modificado

Parâmetros	Caudal actual	Caudal modificado
Volume digestor [m³]	6405	2688
Carga orgânica [kg/SV/dia]	0,76	1,81
Aquecimento Digestor [kWh]	14895	6251
Sólidos Totais [%]	3,46	8,24
Sólidos Voláteis [%]	2,66	6,35
Produção Biogás [m³]	2439	2439

Como foi verificado em 7.4, para um caudal proveniente da pecuária de 180m³ seria impossível manter a temperatura de operação no digestor, que no caso desta instalação seria de 35°C, durante todo o ano, especialmente nos meses mais frios do ano. Este facto levaria a uma redução na produção de biogás, que agravaria ainda mais a viabilidade da instalação, pelo que seria necessário recorrer a uma fonte externa de calor para a manutenção da temperatura, solução igualmente desfavorável.

Desta forma, a redução para 73,6 m³ do caudal proveniente da pecuária possibilita o aquecimento eficiente do digestor, uma vez que o calor produzido é constante, mas a energia necessária é significativamente menor, passando de 14895 para 6251 kWh. Como podemos observar na Fig. 7.3, a energia necessária vai decrescendo à medida que o volume de efluente da pecuária diminui. Este comportamento é linear, e existe uma intersecção entre o calor disponível e o necessário por volta dos 100 m³. Para o sistema com o caudal modificado, existe um excedente de calor de 2200kWh, que poderá ser utilizado na instalação para aquecimento, podendo representar uma poupança económica na medida em nos encontramos na presença de uma instalação de criação de animais, que necessita de alguns pavilhões de climatizados.

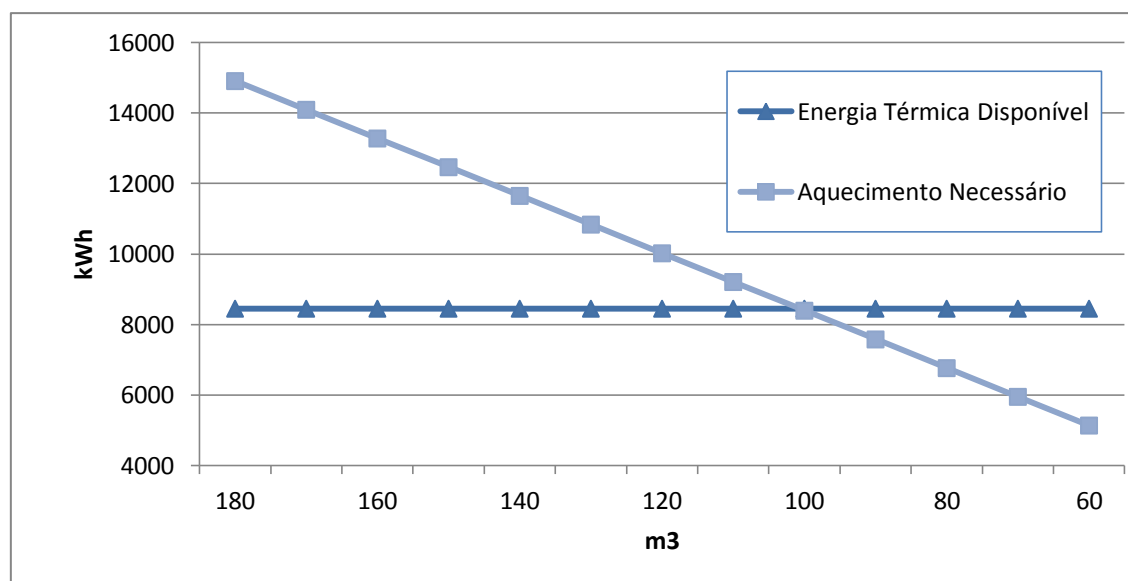


Fig. 7.3 – Variação da energia necessária para o aquecimento do digestor com o volume de efluente proveniente da pecuária

Com a redução das dimensões do digestor, assim como as melhorias do ponto de vista de operação da instalação, é interessante verificar o comportamento do ponto de vista económico com as alterações realizadas.

Partindo dos mesmos pressupostos assumidos em 7.5, os custos são significativamente menores, com um custo capital de 2.3M€ e um custo de operação de 114.800€. Para o sistema de co-geração, uma vez que a quantidade de biogás produzido é constante, os custos relativos a este sistema são iguais.

É interessante verificar que através da redução de caudal, existe uma poupança de água associada com consequências financeiras. Considerando um custo para a água¹¹ de 1,12€/m³, a redução de caudal permite uma poupança que ronda os 43500€/ano. Este valor será contabilizado para o desempenho económico desta solução.

Na Tabela 7.10, encontra-se uma comparação entre os custos da instalação nos seus moldes iniciais, e com a alteração do teor em sólidos.

Como é possível verificar, existe uma redução de 5.2M€ para cerca de 2.25M€ no custo de capital do sistema de digestão anaeróbia. O custo do sistema de co-geração, assim como os custos de operação, permanecem inalterados uma vez que dependem da potência instalada e da energia produzida, respectivamente, e estes valores são iguais.

Tabela 7.10 – Comparação de custos entre a instalação com o caudal original e modificado

Parâmetro	Sem redução de caudal	Com redução de caudal
Custo Capital	5.2M €	2.3M €
Custo Co-geração	222.000 €	222.000 €
Custos Manutenção	258.500 €	114.800 €
Custo Operação Co-geração	21.600 €	21.600 €
Custo Anual	538.634 €	251.250 €
Custo Elect. Produzida	249 €/MWh	116 €/MWh
Custo Calor Produzido	185,6 €/MWh	85,6 €/MWh

¹¹ Valor consultado na Câmara municipal do concelho onde se enquadra a instalação pecuária

Após a análise do custo da electricidade produzida, podemos verificar que o seu custo é apenas marginalmente inferior ao custo de venda, não se revelando atractivo o investimento do ponto de vista da produção de energia. A diferença do preço de venda e o custo de produção da electricidade é de apenas 1€/MWh, representando um benefício financeiro irrelevante.

Abordando o investimento de forma completamente integrada na instalação pecuária, ou seja, como fonte de soluções para as várias vertentes associadas à pecuária, para além da venda de electricidade, o sistema poderá ser mais atractivo, já que se poderá contabilizar outros fluxos financeiros decorrentes da implementação do sistema. Por exemplo, custos relacionados com o aquecimento dos pavilhões, tratamento do efluente, crivagem do efluente e lagoas de decantação.

Na Tabela 7.11 estão representados os fluxos financeiros possíveis para a instalação com o caudal modificado.

Tabela 7.11 – Fluxos financeiros possíveis para a instalação

	Valor Anual
Custo anual biogás	- 251.250 €
Venda Electricidade	252.850 €
Venda Fertilizante	15.330 €
Venda Calor ¹²	68.700 €
Poupança água	43.500 €

Como podemos observar através da Tabela 7.11, os parâmetros que acabariam por viabilizar o investimento seria a utilização do calor e, no caso desta instalação em particular, a poupança na água utilizada nos resíduos produzidos.

É difícil atribuir um valor financeiro à redução de odores por exemplo, ou à melhoria da gestão dos resíduos, mas estes são factores a ter em conta quando se aborda a questão da digestão anaeróbia.

Acaba por ser bastante conclusivo através da elaboração deste estudo de caso, que a digestão anaeróbia e as instalações de biogás enfrentam grandes dificuldades para a sua implementação. Como verificado, mesmo corrigindo o caudal da pecuária e utilizando um sistema de co-digestão, que aumenta a produção de biogás, os benefícios económicos provenientes da venda de electricidade são ainda assim irrelevantes.

A contabilização do rendimento associado à venda de calor, acaba por ser um dado meramente informativo do potencial deste, já que com a informação disponível é impossível contabilizar a quantidade de calor que seria consumida pela instalação. A localização desta instalação pecuária num meio rural acaba por comprometer a venda de calor a outras indústrias consumidoras de calor, dado que estas não se encontram nas imediações. Este problema poderá ser transversal à maior parte das instalações agro-pecuárias existentes.

¹² Assumindo o uso total do calor excedente, ao preço de produção

8. Conclusões

A indústria alimentar, em particular a produção e transformação de carne, produz grandes quantidades de resíduos. A gestão destes resíduos pode ser feita através da digestão anaeróbia, eliminando-se assim uma parte significativa destes para além da produção de energia e fertilizante. A co-digestão anaeróbia tem a vantagem de combinar substratos de diferentes origens e características que promovem uma digestão mais eficiente e uma produção de biogás mais elevada. Desta forma, o trabalho realizado tem uma grande importância já que avalia o comportamento de dois substratos com um tratamento ambiental delicado e que quando combinados, produzem melhorias no processo de digestão anaeróbia.

Relativamente aos ensaios de biodegradabilidade, foi possível verificar não só a grande facilidade no arranque de processo de digestão anaeróbia com os substratos utilizados, mas também as vantagens da utilização da co-digestão para a produção de biogás. Com a utilização das farinhas animais foi possível aumentar a produção de biogás, entre 61%, 114% e 140%, relativamente à produção das lamas de suinicultura quando digerida isoladamente, o que permite verificar a forte influência destas na produção global de biogás. Os incrementos verificados são particularmente elevados devido à fraca produção verificada pelas lamas de suinicultura. De qualquer forma, é evidente a importância das farinhas animais para o aumento da produção de biogás.

Os valores da produção de metano calculado para os substratos, a partir dos dados obtidos laboratorialmente, encontram-se dentro daquilo que é esperado para os mesmos, em termos de Sólidos Voláteis, sendo de 305 e 636 ml CH₄/kg SV para as lamas de suinicultura e farinhas animais, respectivamente.

Durante o processo de co-digestão efectuada em contexto laboratorial, não foi registada a ocorrência de qualquer tipo de inibição, o que permite concluir a viabilidade da combinação dos dois substratos utilizados, apesar dos níveis de azoto registados nas misturas com farinhas animais (>2700 mg.l⁻¹). A quantidade de matéria orgânica degradada registada, encontra-se dentro do intervalo expectável para o tipo de resíduos utilizados, assim como a metanização que se mostrou elevada (54 a 71%). No que diz respeito à composição do biogás registaram-se concentrações elevadas (2000 ppm) de sulfureto de hidrogénio, resultado da quantidade elevada de sulfatos.

Ainda que a produção de biogás se tivesse revelado promissora do ponto de vista da produção específica, seria interessante estudar a combinação de substratos com diferentes quantidades de azoto, ou a adição de um terceiro substrato menos rico neste, com vista a alcançar razões C: N mais perto das ideais para o crescimento bacteriano. Este facto poderia trazer um novo paradigma de rentabilidade ao sistema.

Relativamente à construção de um sistema produtor de biogás, é notório que não existe uma viabilidade financeira para a sua construção, pelo menos da forma como os substratos se apresentam, em particular as lamas de suinicultura. O facto destas se apresentarem demasiado diluídas compromete a viabilidade do projecto, ainda que este facto não seja a única razão para a inviabilidade do projecto. Mesmo através do aumento da concentração das lamas de suinicultura a sua viabilidade é apenas marginal, e muito provavelmente não representa um investimento seguro e atractivo, levantando a questão da falta de apoios para o desenvolvimento deste tipo de investimentos.

Em termos ambientais, para além da diminuição da carga orgânica presente no efluente, e a redução de odores, foi calculada para a instalação, uma redução para a emissão de CO₂ de 7303 ton. por ano.

9. Referências

- [1] – Instituto Nacional de Estatística, 2011. – <http://www.ine.pt>
- [2] - Esa A. Salminen, Jukka A. Rintala, 2002. Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading. *Water Research* 36, 3175 – 3182
- [3] - Rudolf Braun, 2007. Anaerobic digestion: a multi-faceted process for energy, environmental management and rural development. *Improvement of Crop Plants for Industrial End Uses*, 335–416.
- [4] – WEO 2010
- [5] - Lei Zhang, Yong-Woo Lee, Deokjin Jahng, 2011. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. *Bioresource Technology* 102, 5048–5059.
- [6] - Peter Weiland, 2000. Anaerobic waste digestion in Germany – Status and recent developments; *Biodegradation* 11, 415–421
- [7] - Xiao Wu, Wanying Yao, Jun Zhu, Curtis Miller, 2010. Biogas and CH₄ productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. *Bioresource Technology* 101, 4042–4047.
- [8] - B. Riaño, B. Molinuevo, M.C. García-González 2011. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. *Bioresource Technology* 102, 4131–4136
- [9] - Hassib Bouallagui, Boutheina Rachdi, Hana Gannoun, Moktar Hamdi, 2009. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. *Biodegradation* 20, 401–409.
- [10] - Michael H. Gerardi, 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey
- [11] -. Burak Demirel, Paul Scherer, 2008. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. *Reviews Environmental Science Biotechnology* 7, 173–190.
- [12] – DAVID P. CHYNOWETH, 1996. Environmental Impact of Biomethanogenesis. *Environmental Monitoring and Assessment* 42, 3-18.
- [13] - Peter Weiland, 2010. Biogas Production: current state and perspectives. *Applied Microbiology Biotechnology* 85, 849-860.
- [14] – Berardino, Santino Di (2008); Implementação de Sistemas de Biogás em Portugal: Barreiras existentes e necessidades futuras, comunicação apresentada no Seminário “Biogás: Oportunidades e Desafios Para Portugal”, CCB Lisboa, 29 de Maio de 2008
- [15] – Eurobserv’ER – Biogas Barometer 2010 - <http://www.eurobserv-er.org/pdf/baro200b.pdf>
- [16] – AEBIOM, 2011. Annual Statistical Report on the contribution of Biomass to the Energy System in the EU27.
- [17] - J.D. Murphy, E. McKeogh, G. Kiely, 2007. Technical/economic/environmental analysis of biogas utilization. *Applied Energy* 77, 407–427.
- [18] - Steffen, R., Szolar, O., Braun, R., 1998. *Feedstocks for Anaerobic Digestion*. Institute for Agrobiotechnology Tulln, University of Agricultural Sciences Vienna.
- [19] – Fernando José de Oliveira Marque, 1998. *Fermentação Anaeróbia e Produção de Biogás*. INETI-DER.
- [20] - Roland Kirchmayr, Christoph Resh, Martin Mayer, Stephan Prechtel, Martin Faulstich, Rudolf Braun, Johann Wimmer, 2007. Anaerobic degradation of Animal by-products. Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry, 159-191.

- [21] – Henrik Ørtenblad, 2000. The use of digested slurry within agriculture. Herning Municipal Utilities, Denmark
- [22] – Centre Ricerche Produzioni Animali C.R.P.A., ENEL, 1996. Biogas e Cogenerazione Nell' Allevamento Suino, Manuale Pratico.
- [23] – P. D. Jensen, H. Ge and D. J. Batstone, 2011. Assessing the role of biochemical methane potential tests in determining anaerobic degradability rate and extent. *Water Science and Technology*, 64.4 880-886.
- [24] - Johng-Hwa Ahn, Trong Hoan Do, Sang D. Kim, Seokhwan Hwang, 2006. The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater. *Biochemical Engineering Journal* 30, 33–38.
- [25] - Ye Chen, Jay J. Cheng, Kurt S. Creamer, 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064
- [26] – Zaid Isa, Stephane Grusenmeyer and Willy Verstraete, 1986. Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anaerobic Digestion: Technical Aspects. *Applied and Environmental Microbiology*, 572-579.
- [27] – - Salminen, E., Einola, and Rintala, J., 2003, The methane production of poultry slaughterhouse waste and effect of pre-treatment on the methane production of poultry feather, *Environmental Technology* 24, 1079–1086.
- [28] - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), January 2009. Biogas – an introduction. Germany
- [29] – www.edp.pt